



Escola de Camins

Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Camins, Canals i Ports
UPC BARCELONATECH

Determinació de la component biòtica i abiòtica de la generació de corrent en piles microbianes

Treball realitzat per:

Clàudia Jiménez Sarrión

Dirigit per:

Jaume Puigagut Juárez

Clara Corbella Vidal

Grau en:

Enginyeria Civil

Barcelona, juny 2016

Departament d'Enginyeria Hidràulica, Marítima i Ambiental

TREBALL FINAL DE GRAU

RESUM

DETERMINACIÓ DE LA COMPONENT BIÒTICA I ABIÒTICA DE LA GENERACIÓ DE CORRENT EN PILES MICROBIANES

Paraules clau: piles microbianes, aiguamolls construïts, tractament d'aigües residuals, bioindicació.

Les noves tecnologies de tractament de l'aigua residual busquen metodologies àmpliament traslladables a diferents indrets, intenten garantir uns processos respectuosos amb el medi ambient i alhora procuren ser econòmicament assequibles.

Un dels sistemes més utilitzats en aquest àmbit és el d'aiguamolls construïts. Per tal de dimensionar-los i establir la seva superfície és necessari conèixer la càrrega orgànica que han de suportar i la seva capacitat de tractament per poder controlar la qualitat de l'aigua a la sortida de l'aiguamoll. Un cop construïts, un control en el temps ha de seguir existint, per tal de garantir els objectius de tractament pels que es va implementar. El tipus de control que s'efectua actualment per a la determinació de la quantitat de matèria orgànica a l'entrada i a la sortida dels sistemes és lent i de forma discontinua. Així doncs, de moment, no existeix una metodologia que permeti determinar aquest paràmetre de forma contínua i a temps real.

En aquest context han sorgit el que es coneix com piles de combustible microbianes (PCM). Aquests mecanismes fan ús de la capacitat de certs microorganismes de convertir la degradació de la matèria orgànica en energia elèctrica. Un dels usos que tenen és el de bioindicators, que és l'ús que s'aborda en aquest treball. En tant que eines per a la bioindicació, la comunitat bacteriana present en els PCM genera més electricitat com més matèria orgànica existeix en el medi. La capacitat de bioindicació depèn doncs de l'activitat biològica de la pila. Tot i això, l'aigua residual conté molts compostos oxidables que, sense ser matèria orgànica, podrien reaccionar amb la PCM generant electricitat. Aquesta component de la electricitat que, potencialment, vindria de compostos que no fossin matèria orgànica, impediria la capacitat de bioindicació de la matèria orgànica. L'objectiu principal és doncs la determinació de la component biòtica i abiòtica del corrent generat per les piles microbianes per tal de garantir el seu funcionament en tant que eina adient per la bioindicació de la quantitat de matèria orgànica present en l'aigua residual.

Es va experimentar amb un total de 6 MFC: dues biòtiques (amb biofilm establert al seu interior i capaç de degradar gràcies a l'acció biològica) amb material granular de grava (Piles 1 i

2), dues abiòtiques (sense biofilm al seu interior i incapaç de degradar biològicament) amb material granular de grava (Piles 3 i 4) i dues abiòtiques amb material granular de grafit (Piles 5 i 6).

En una fase prèvia d'experimentació es va determinar el procediment adequat per garantir els ambients abiòtics a l'interior dels sistemes. Això es va aconseguir netejant les piles abiòtiques amb 1M de NaOH abans de cada nou experiment o rèplica. Per altra banda, es va procedir a autoclavar l'aigua residual d'aliment, no sense comprovar abans que els resultats elèctrics no quedaven alterats per seguir aquest procediment.

A partir dels resultats obtinguts en els diferents experiments, s'ha pogut observar que en les piles establertes com abiòtiques no s'hi podia observar activitat biològica electrogènica ja que el corrent només arribà a ser del 0.5% de les biòtiques en el cas de les piles de grava (Piles 3 i 4) i del 3% en el cas de les piles de grafit (Piles 5 i 6) que són més conductores. Concloent, per tant, que la component abiòtica del corrent és despreciable i que les MFC amb presència de biofilm resulten ser uns bons indicadors a temps real del procés de degradació de la m.o.

Finalment, en un últim experiment s'ha intentat avaluar el temps necessari per a l'establiment dels biofilms fins arribar a un estat estacionari de producció elèctrica. S'han alimentat les piles amb aigua residual i s'han pogut observar diferències en la producció elèctrica en les piles inicialment abiòtiques després de 3 setmanes d'alimentació. Algunes d'aquestes piles han experimentat increments del voltatge durant el temps de l'assaig.

ABSTRACT

DETERMINATION OF THE BIOTIC AND ABIOTIC COMPONENT OF THE CURRENT GENERATION IN MICROBIAL FUEL CELLS

Key words: *microbial fuel cells, constructed wetlands, wastewater treatment, bioindication.*

New technologies for wastewater treatment look for methodologies widely transferable to different places, trying to ensure that processes respect the environment and at the same time try to be economically affordable.

One of the most used systems in this field are constructed wetlands. In order to design them and set their surface it is necessary to know the organic load that they must support and its treatment capacity to monitor the quality of water leaving the wetland. Once built, control over time should continue, to ensure the treatment objectives. The type of control that is currently done to determine the quantity of organic matter at the input and output of the systems is slow and discontinuous. So, nowadays, there is not a methodology that could be used to have a real time and continuous measure of this parameter.

In this context, Microbial Fuel Cells (MFC) have emerged. These mechanisms use the abilities of certain microorganisms to convert the degradation of organic matter into electricity. One of its uses is bioindication, addressed in this project. This is because the bacterial community in MFC generates more electricity as more organic matter is present in the environment. Therefore, the capacity of bioindication depends on the biological activity of the MFC. On the other hand, wastewater contains other compounds that could be oxidized and, without being organic matter, this compounds could react generating electricity in the MFC. This electricity component coming from a non-organic matter could block the capacity of bioindication of organic matter. The main objective here is the determination of the biotic and abiotic components of the current generated by the microbial fuel cells to ensure its operation as a suitable tool for bioindicating the amount of organic matter in wastewater.

It has been experimented with a total of 6 MFC: two biotic (with established biofilm inside and with the capacity of degrading thanks to biological action) with gravel granular material (MFC 1 and 2), two abiotic (without biofilm inside and without the capacity of biologically degrading) gravel granular material (MFC 3 and 4) and two abiotic graphite granular material (MFC 5 and 6).

In a preliminary experimentation phase, the appropriate procedure to ensure abiotic environments within systems was determined. This was achieved by cleaning with 1M NaOH the abiotic MFC before each new experiment or replication. Moreover, it was proceeded to autoclaving wastewater used to fill the MFC, checking before that the electrical results were not altered by the use of this procedure.

Basing our arguments on the results obtained in the different experiments, it has been observed that in the MFC established as abiotic, electrogenic biological activity has not been observed, as the current only reached 0.5 % of the biotic current in gravel ones (MFC 3 and 4), and 3% in the case of graphite MFC (MFC 5 and 6), which are more conductive. In conclusion, the abiotic component of the current is negligible and, in presence of biofilm, MFC show to be good real-time indicators of degradation process of m.o.

Finally, a last experiment was attempted to assess the time needed for the establishment of biofilms and to reach a steady state production of electricity. MFC were fed with waste water and differences in electricity production of initially abiotic MFC have been observed after 3 weeks of feeding. Some of these cells have experienced increases in voltage during the time of the trial.

Índex general

1.	INTRODUCCIÓ	1
2.	OBJECTIUS.....	3
3.	REVISIÓ BIBLIOGRÀFICA	4
3.1.	Sistemes naturals de depuració.....	4
3.2.	Aiguamolls construïts	8
3.2.1.	Aiguamolls construïts de flux superficial	9
3.2.2.	Aiguamolls construïts de flux sub-superficial.....	9
3.2.3.	Mecanismes d'eliminació de contaminants.....	12
3.2.4.	Tractaments previs	15
3.3.	Piles microbianes o Microbial Fuel Cells (MFC)	17
3.3.1.	Funcionament i configuracions.....	18
3.3.2.	Fonaments electroquímics	20
3.3.3.	Organismes i comunitat microbiana	23
3.3.4.	Bioindicació	23
4.	MATERIALS I MÈTODES	27
4.1.	Disseny	27
4.2.	Captació d'aigua residual.....	32
4.3.	Procediment de mostreig	32
4.4.	Neteja de les MFC abiòtiques	35
4.5.	Experimentació prèvia.....	35
4.5.1.	Primer experiment: Avaluació de la producció de AGV en les MFC biòtiques i les MFC abiòtiques	35
4.5.2.	Segon experiment: Avaluació de l'efecte de l'autoclau en l'eliminació de DQO i la producció d'energia elèctrica de les MFC biòtiques	36
4.6.	Determinació de la component abiòtica de les MFC	38
4.6.1.	Tercer experiment: Avaluació de la producció d'energia elèctrica en les MFC biòtiques i les MFC abiòtiques	38
4.6.2.	Quart experiment: Determinació del temps necessari per a l'establiment dels biofilms fins arribar a un estat estacionari de producció elèctrica	38
4.7.	Mètodes analítics	39
4.7.1.	Determinació del Àcids Grassos Volàtils (AGV)	39
4.7.2.	Determinació de la Demanda Química d'Oxigen (DQO)	41
4.7.3.	Determinació dels paràmetres elèctrics	46
5.	RESULTATS I DISCUSIÓ	48

5.1. Primer experiment: Avaluació de la producció de AGV en les MFC biòtiques i les MFC abiòtiques	48
5.2. Segon experiment: Avaluació de l'efecte de l'autoclau en l'eliminació de DQO i la producció d'energia elèctrica de les MFC biòtiques.....	49
5.3. Tercer experiment: Avaluació de la producció d'energia elèctrica en les MFC biòtiques i les MFC abiòtiques	53
5.4. Quart experiment: Determinació del temps necessari per a l'establiment dels biofilms fins arribar a un estat estacionari de producció elèctrica	59
6. CONCLUSIONS.....	65
BIBLIOGRAFIA.....	67
ANNEXOS	70
Annex 1: Resultats Experiment 2	70
Annex 2: Resultats Experiment 3	77
Annex 3: Resultats Experiment 4	81

Índex de figures

Figura 1. Esquema general dels sistemes de tractament d'aigües	4
Figura 2 Aiguamoll construït	7
Figura 3 Llacuna	7
Figura 4 Dependències dels dos sistemes de depuració naturals majoritaris	8
Figura 5 Tipus d'aiguamolls construïts. A: Flux superficial. B: Flux sub-superficial.....	9
Figura 6 Esquema d'un aiguamoll construït de flux sub-superficial vertical.....	12
Figura 7 Esquema típic de pretractament per petites poblacions	16
Figura 8 Esquema d'una MFC de dues cambres	19
Figura 9 MFC implementada en un aiguamoll.....	20
Figura 10 Esquema de les reaccions de digestió anaeròbia.	25
Figura 11 Corva de calibració d'una MFC com a sensor.	26
Figura 13 Càtode	28
Figura 12 Prototip de MFC	28
Figura 14 Elèctrode de grava per les piles 1-4.....	29
Figura 15 Barres de grafit utilitzades pels elèctrodes de les piles 5 i 6.....	29
Figura 16 Esquema de les connexions elèctriques de les MFC.....	30
Figura 17 Data logger	30
Figura 18 Bombes per la circulació hidràulica	31
Figura 19 Tanc aigua residual	32
Figura 20 Pots per les mostres d'aigua	34
Figura 21 Autoclau	37
Figura 22 Cromatògraf	40
Figura 23 Digestor "Bloc Digest 20 Selecta"	43
Figura 24 Tubs de micro-DQO preparats.....	44
Figura 25 Esquema de la configuració final dels tubs de DQO després de reaccionar	45
Figura 26 Espectrofotòmetre	46
Figura 27 Dades elèctriques Experiment 1.....	49
Figura 28 DQO Total Pila 2 Rèplica 1 Experiment 2	49
Figura 29 DQO Soluble Pila 1 Rèplica 2 Experiment 2	50
Figura 30 Dades elèctriques Rèplica 2 Experiment 2.....	51
Figura 31 Comparació dades elèctriques aigua no autoclavada i autoclavada.....	52
Figura 32 DQO Total Rèplica 3 Experiment 3	54
Figura 33 DQO Soluble Rèplica 3 Experiment 3	54
Figura 34 Dades elèctriques Rèplica 1 Experiment 3.....	55
Figura 35 Característiques elèctriques mitjanes de cada grup de piles Rèplica 1 Experiment 3	55
Figura 36 Dades elèctriques Rèplica 2 Experiment 3.....	56
Figura 37 Característiques elèctriques mitjanes de cada grup de piles Rèplica 2 Experiment 3	56
Figura 38 Dades elèctriques Rèplica 3 Experiment 3.....	57
Figura 39 Característiques elèctriques mitjanes de cada grup de piles Rèplica 3 Experiment 3	57
Figura 40 Filtres utilitzats per filtrar les mostres d'aigua de les piles.	58
Figura 41 Dades elèctriques Setmana 1 Experiment 4	59
Figura 42 Dades elèctriques Setmana 2 Experiment 4	60
Figura 43 Dades elèctriques Setmana 3 Experiment 4	60

Figura 44 DQO Total 48 h Primera setmana	62
Figura 45 DQO Soluble 48 h Primera setmana	63
Figura 46 DQO Total 48 h Segona setmana	64
Figura 47 DQO Soluble 48 h Segona setmana	64
Figura 48 DQO Total Pila 1 Rèplica 1	70
Figura 49 DQO Total Pila 2 Rèplica 1	70
Figura 50 DQO Soluble Pila 1 Rèplica 1	71
Figura 51 DQO Soluble Pila 2 Rèplica 1	71
Figura 52 DQO Total Pila 1 Rèplica 2	72
Figura 53 DQO Total Pila 2 Rèplica 2	72
Figura 54 DQO Soluble Pila 1 Rèplica 2	73
Figura 55 DQO Soluble Pila 2 Rèplica 2	73
Figura 56 DQO Total Pila 1 Rèplica 3	74
Figura 57 DQO Total Pila 2 Rèplica 3	74
Figura 58 DQO Soluble Pila 1 Rèplica 3	75
Figura 59 DQO Soluble Pila 2 Rèplica 3	75
Figura 60 Dades elèctriques Rèplica 1	76
Figura 61 Dades elèctriques Rèplica 2	76
Figura 62 Dades elèctriques Rèplica 3	77
Figura 63 DQO Total Rèplica 1 Experiment 3	77
Figura 64 DQO Total Rèplica 2 Experiment 3	78
Figura 65 DQO Total Rèplica 3 Experiment 3	78
Figura 66 DQO Soluble Rèplica 1 Experiment 3	79
Figura 67 DQO Soluble Rèplica 2 Experiment 3	79
Figura 68 DQO Soluble Rèplica 3 Experiment 3	80
Figura 69 DQO Total Setmana 3 Experiment 4	81
Figura 70 DQO Soluble Setmana 3 Experiment 4	81

Índex de taules

Taula 1 Característiques de les MFC utilitzades	31
Taula 2 Resultats AGV	48
Taula 3 Comparació de la integral de corrent generat amb aigua no autoclavada i autoclavada	53
Taula 4 Característiques elèctriques finals	61
Taula 5 DQO a l'hora 48 Primera setmana	62
Taula 6 DQO a l'hora 48 Segona setmana	63
Taula 7 DQO a l'hora 48 Tercera setmana	82

1. INTRODUCCIÓ

Degut a que en els últims anys, la població mundial ha crescut enormement, els recursos necessaris per abastir-nos també ho han fet, així com la generació de residus degut a tot el seguit d'activitats que desenvolupem.

És per aquest motiu, que l'estat en que aboquem els residus a la natura ha cobrat importància darrerament. En aquest context trobem nous mètodes de tractament de residus i en concret d'aigua residual, que s'han desenvolupat buscant una forma més sostenible de descontaminar l'aigua abans de ser retornada al medi. La idea principal és fer passar l'aigua residual per una sèrie de processos químics, físics i biològics determinats per retornar-li, en la mida del possible, les propietats que tenia abans del seu ús.

A més, ja que l'aigua és un recurs de vital importància a qualsevol part del món, aquests nous mètodes de tractament busquen metodologies àmpliament traslladables a diferents indrets, per tal d'intentar garantir uns processos respectuosos amb el medi ambient alhora que econòmicament assequibles. D'aquesta forma es redueixen els costos, ja que no cal construir una tradicional Estació Depuradora d'Aigües Residuals (EDAR), que té elevats costos de construcció, energia i manteniment. Cal destacar que aquests nous mètodes són més fàcilment aplicables a nuclis de població petits, on l'espai, els volums d'aigua i el preu del sòl no siguin un problema decisiu.

Un dels sistemes més utilitzats en aquest àmbit és el d'aiguamolls construïts, que són com el seu nom indica, aiguamolls artificials construïts amb les propietats òptimes per dur a terme el tractament de l'aigua residual de la millor forma possible. Per tal de dimensionar-los i establir la seva superfície és necessari conèixer la càrrega orgànica que han de suportar i la seva capacitat de tractament per poder controlar la qualitat de l'aigua a la sortida de l'aiguamoll, que haurà de complir amb les normatives de vessaments corresponents. Un cop construïts, un control en el temps ha de seguir existint, per tal de garantir els objectius de tractament pels que es va implementar.

Un dels problemes que presenten aquests sistemes en l'actualitat és el tipus de control que s'efectua. Aquest s'ha de fer per part de personal qualificat que realitzi mostres i els analitzi periòdicament. Aquesta metodologia és lenta i discontinua i no ens permet tenir una indicació a temps real i contínua de la qualitat l'aigua que s'està tractant. Amb aquest sistema és difícil per tant, tenir un control del procés de degradació dins l'aiguamoll.

En aquest nou context de tractament natural de l'aigua han sorgit el que es coneix com piles de combustible microbianes (PCM) o microbial fuel cells (MFC). Aquests mecanismes fan ús de la capacitat de certs microorganismes de convertir la degradació de la matèria orgànica en energia elèctrica i és per aquest motiu que les MFC s'han convertit en una tecnologia en auge. La seva implementació en sistemes d'aiguamolls construïts aporta una sèrie d'avantatges que en justifiquen el seu ús.

Un dels usos que tenen és la qüestió de la bioindicació, abordada en aquest treball. En tant que eines per a la bioindicació, la comunitat bacteriana present en els PCM genera més electricitat com més matèria orgànica existeix en el medi. La capacitat de bioindicació depèn doncs de l'activitat biològica de la pila. Tot i això, l'aigua residual conté molts compostos oxidables que, sense ser matèria orgànica, podrien reaccionar amb la PCM generant electricitat. Aquesta component de la electricitat que, potencialment, vindria de compostos que no fossin matèria orgànica, impediria la capacitat de bioindicació de la matèria orgànica. L'objectiu principal és doncs la determinació de la component biòtica i abiòtica del corrent generat per les piles microbianes per tal de garantir el seu funcionament en tant que eina adient per la bioindicació de la quantitat de matèria orgànica present en l'aigua residual. D'aquesta forma es podrà tenir un millor coneixement de la degradació de la matèria orgànica i del tractament que s'està fent a l'aigua residual.

2. OBJECTIUS

Determinació de la component biòtica i abiòtica del corrent generat per les piles microbianes per tal de garantir el seu funcionament en tant que eina per la bioindicació de la quantitat de matèria orgànica present en l'aigua residual.

- Objectiu 1: Determinació del paràmetre adequat per a la quantificació de la degradació biològica de la matèria orgànica dins de la MFC.
- Objectiu 2: Determinació del procediment que garanteixi ambients abiòtics a l'interior sistemes.
- Objectiu 3: Determinació de la component abiòtica del corrent elèctric generat per les MFC.
- Objectiu 4: Determinació del temps necessari per a l'establiment dels biofilms fins arribar a un estat estacionari de producció elèctrica.

3. REVISIÓ BIBLIOGRÀFICA

En aquest apartat es pretén situar al lector en el context dels nous sistemes de tractament d'aigües, explicant els seus principis, avantatges i inconvenients, així com exposant els sistemes principals. Seguidament es profunditza en els sistemes d'aiguamolls construïts, en els quals es fa ús de les piles microbianes, objectiu final d'aquest treball.

3.1. Sistemes naturals de depuració

En els últims anys la consciència ambiental ha augmentat i com a conseqüència estem intentant buscar formes de fer les mateixes activitats seguint un camí més sostenible i respectuós amb el medi ambient. La base d'aquest pensament resideix, en bona part, en imitar els processos que tenen lloc de forma natural. I doncs, aquest mateix fenomen ha succeït amb els nous mètodes de tractament d'aigües residuals. Aquestes tecnologies reben el nom de tecnologies toves, naturals, extensives, de baix cost o sistemes verds.

Esquemàticament, aquestes tecnologies no es basen en reactors en sèrie on les diferents reaccions s'acceleren gràcies a la aportació d'energia externa, sinó que els processos es donen en un únic **"reactor-sistema"** amb velocitats "naturals". Cap destacar que el temps de retenció hidràulic (TRH) pot arribar a ser fins a 100 cops el TRH dels sistemes de tractament d'aigües convencionals ja que les reaccions que hi tenen lloc tenen velocitats ambientals (Instituto del Agua de Andalucía - CENTA).

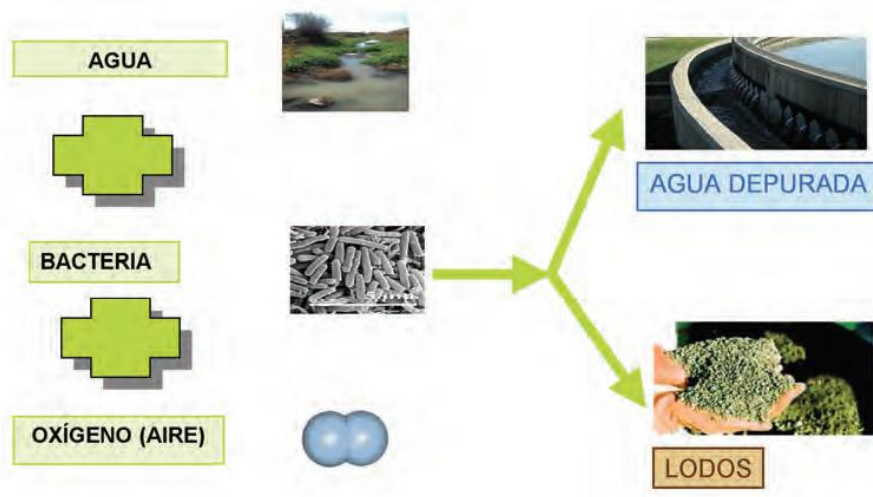


Figura 1. Esquema general dels sistemes de tractament d'aigües
Font: Instituto del Agua de Andalucía - CENTA

Com a resultat del tractament obtenim per un costat l'efluent depurat i per l'altre, els fangs on es concentren la majoria dels contaminants (Figura 1).

Les **característiques** principals d'aquests sistemes són les següents:

- Baixa o nul·la aportació d'energia externa necessària pel seu funcionament
- Els recursos empleats tant en personal com en manteniment són inferiors que en els sistemes convencionals
- Generen una quantitat inferior de fangs que els sistemes convencionals
- El disseny i el control d'aquests sistemes ha de ser acurat per garantir el seu bon funcionament

Cal destacar que aquests mètodes són més fàcilment aplicables a **nuclis de població petits**, on l'espai, els volums d'aigua i el preu del sòl no siguin un problema decisiu. En aquests casos pot ser més viable econòmicament un tractament natural que una centralització de l'aigua residual cap a una EDAR. En canvi, en grans nuclis urbans, no hi ha cap altre solució que tractar l'aigua en una EDAR, degut al gran volum d'aigua residual i l'escassetat d'espai disponible.

Seguint amb aquest raonament, l'ús d'aquests nous tractaments és més adequat per zones rurals o nuclis de població petits degut a que aquestes tecnologies són funció de la superfície. La prova d'aquest fet és que poden necessitar de 10 a 20 vegades més superfície que els sistemes convencionals. És per això que resulten més competitius en zones on el preu del sòl sigui inferior.

Com a característica interessant destaquem la capacitat d'aquests sistemes de suportar abocaments anòmals puntuals que trobem a vegades dins del sistema de sanejament. Per contraposat, després d'un període de funcionament per sobre de les possibilitats de tractament, són lents i triguen força temps en tornar a la situació normal (Instituto del Agua de Andalucía - CENTA).

Hi ha diversos **processos** que tenen lloc en els sistemes de depuració d'aigües residuals i aquests són els següents:

- Processos físics: permeten eliminar la matèria en suspensió, com és el cas de la sedimentació convencional que permet que les partícules suspeses a l'aigua decantin pel seu propi pes.

- Processos químics: se solen implementar juntament amb els físics i permeten incrementar-ne el seu rendiment mitjançant additius químics. Aquests additius permeten que les partícules suspeses s'agrupin entre elles y decantin a una major velocitat.
- Processos biològics: eliminen la matèria orgànica biodegradable.

Els sistemes naturals de depuració conjuguen els tres tipus de processos vistos i es poden dividir en tres grups segons la **etapa del tractament** que duen a terme i el grau de refinament al que arriben:

- Primaris: encaminats a retirar la matèria en suspensió, sobretot sòlids grans.
- Secundaris: tractaments biològics que tenen com a objectiu eliminar la matèria orgànica mitjançant el creixement de bacteris. Ens permeten passar els compostos de solubles a no solubles per tal de poder-los gestionar i separar millor de l'aigua.
- Terciàries: comprenen els tractaments per l'eliminació de nitrogen, fòsfor i patògens amb l'objectiu de millorar la qualitat de l'aigua fins els estàndards establerts per la seva reutilització.

Concretament, i segons diferencien a García, Soto, González & Bécares (2008), hi ha dos grups majoritaris de sistemes naturals, els **aiguamolls construïts** (Figura 2) i els sistemes de **llacunes** (algae-based systems) (Figura 3). Dins de cada grup existeixen subgrups, com per exemple els dos tipus d'aiguamolls que són els de flux sub-superficial ("sub-surface" SSF) i els de flux superficial ("free water surface" FWS). Pel que fa als sistemes de llacunes (algae-based systems) es subdivideixen en llacunes d'alta càrrega ("high rate algae ponds" HRAP) i llacunes de maduració ("maturation ponds" MP).



Figura 2 Aiguamoll construït
Font: Instituto del Agua de Andalucía – CENTA



Figura 3 Llacuna
Font: Instituto del Agua de Andalucía - CENTA

Cada grup té una forma diferent d'afrontar l'eliminació de bacteris, i per tant, el seu correcte funcionament depèn de factors diferents (Figura 4). Pel que fa als aiguamolls construïts cal parar atenció a l'adsorció, la filtració, l'agregat i l'activitat metabòlica dels microorganismes i macròfits del biofilm (Seidel, 1976; Gopal and Goel, 1993; Vincent et al., 1994; Kadlec & Knight, 1996; Ottov'a et al., 1997; Brix, 1997 citats a García, Soto, González & Bécares, 2008). Per altra banda, els mecanismes considerats en les llacunes són l'exposició solar (Graggs et al., 2004; Mayo, 2004 citats a García, Soto, González & Bécares, 2008), l'oxigen dissolt, el pH i les

substàncies que absorbeixen la llum, ja que estan basats en la presència d'algues que fan la fotosíntesi (Davies-Colley et al., 1999 citat a García, Soto, González & Bécares, 2008)..

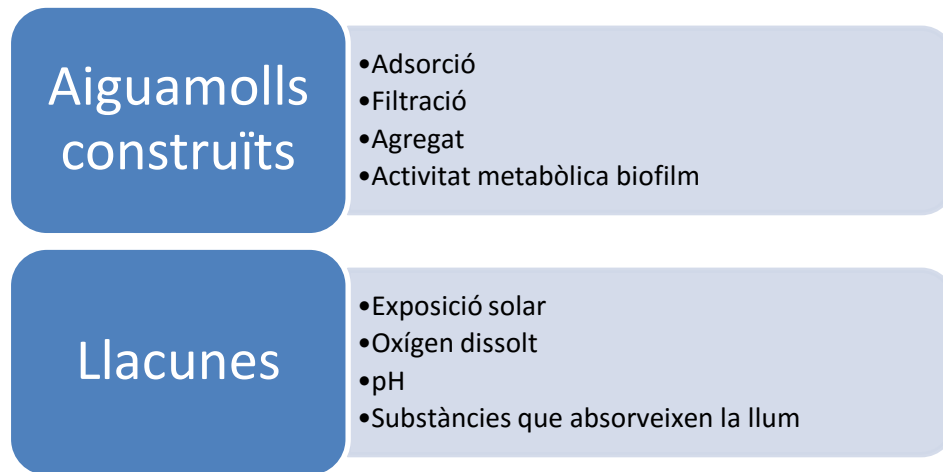


Figura 4 Dependències dels dos sistemes de depuració natural majoritaris
Font: García, Soto, González & Bécares (2008)

Finalment tal i com es conclou en l'article, en general resulten més efectius els sistemes d'aiguamolls construïts quan considerem tant l'eficiència en % com les taxes d'eliminació en superfície. És per aquestes característiques, que aquests sistemes constitueixen una alternativa cada cop més viable pel que fa al sanejament.

3.2. Aiguamolls construïts

Com a conseqüència dels arguments explicats anteriorment, dins d'aquest nou context de tractament d'aigües, han sorgit els aiguamolls artificials o construïts, amb l'objectiu de millorar les característiques d'un aiguamoll natural i maximitzar els rendiments i control sobre el procés.

Aquests aiguamolls estan constituïts per canals poc profunds (menys d'1 metre), impermeabilitzats i on s'hi planta vegetació pròpia de zones humides. Tenen condicions molt favorables per el creixement microbià (llum, aigua i nutrients), i això s'acaba traduint en condicions favorables per la degradació de matèria orgànica (Martínez Crespo, 2015).

Com s'ha exposat anteriorment, hi ha dos tipus d'aiguamolls i aquests es diferencien segons el tipus de circulació de l'aigua per aquests, segons sigui flux superficial o sub-superficial (Figura 5).

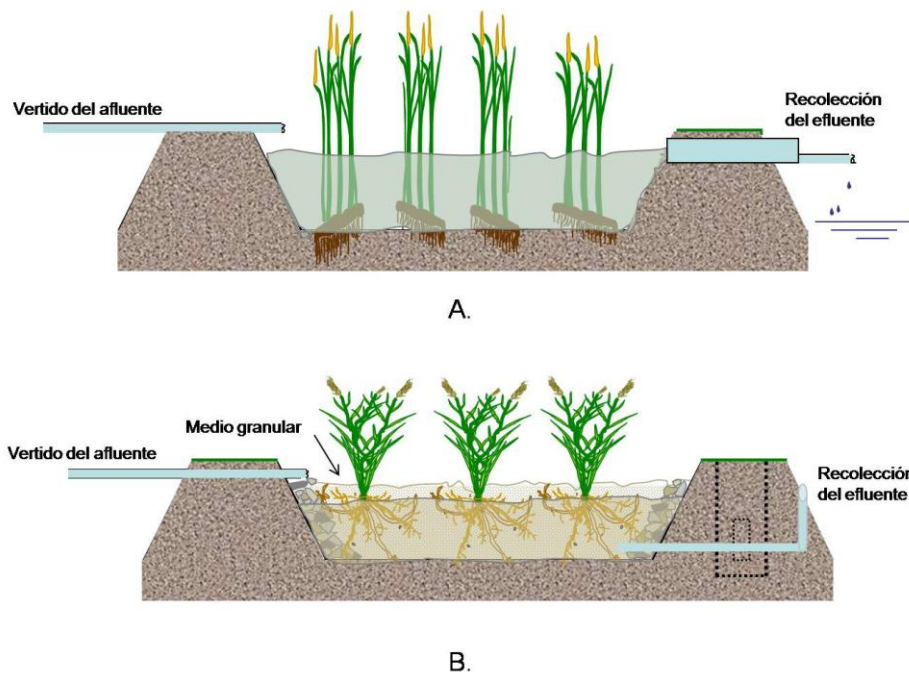


Figura 5 Tipus d'aiguamolls construïts. A: Flux superficial. B: Flux sub-superficial.
Font: García Serrano & Corzo Hernández (2008)

3.2.1. Aiguamolls construïts de flux superficial

Aquests aiguamolls solen ser menys profunds que els sub-superficials i tenen un valor de restauració ambiental superior degut a que la làmina d'aigua es visible i aporta valor paisatgísticament parlant. El seu ús sol ser adequat pel tractament d'aigües efluentes d'una depuradora (tractaments terciaris), ja que aquests aiguamolls tenen menor capacitat d'admetre altes càrregues orgàniques que no pas els sub-superficials (García Serrano & Corzo Hernández, 2008).

3.2.2. Aiguamolls construïts de flux sub-superficial

Aquests aiguamolls tenen el canal ple de material granular i l'aigua residual circula a través d'aquest i de la vegetació.

Alguns dels avantatges dels sub-superficials són, com s'ha mencionat anteriorment, que tenen una major capacitat de tractament d'aigües, ja que accepten major càrrega orgànica. A més presenten un menor risc de contacte entre l'aigua i les persones, així com una menor aparició d'insectes.

Per aquests motius, el balanç dels els aiguamolls sub-superficials enfront els superficials, fa que els primers estiguin més estesos pel tractament d'aigües residuals.

D'aquests tipus es pot observar que, a cada país hi ha dissenys més usats que d'altres. Per exemple a la zona de Flanders (Bèlgica) s'utilitzen els de flux vertical sub-superficial (VF-CW) (Rousseau et al., 2004 citat a Puigagut, Villaseñor, Salas, Bécares & García, 2007), igual que a França (Liénard, 1987 citat a Puigagut, Villaseñor, Salas, Bécares & García, 2007). En canvi, a la República Txeca són els sistemes de flux horitzontals sub-superficials (HF-CW) els més comuns. Pel que fa a Espanya, l'heterogeneïtat en els dissenys utilitzats és notable. En un estudi fet per Puigagut, Villaseñor, Salas, Bécares & García (2007) es va poder observar que en aquell moment el 13% eren VF-CW combinats amb altres processos unitaris i l'altre 87% eren sistemes basats en HF-CW.

Aiguamolls sub-superficials de flux horitzontal

Com el seu nom indica, en aquests aiguamolls l'aigua circula horitzontalment. Les càrregues orgàniques típiques van al voltant de 6g DBO/m²·dia.

Les **parts** principals són les següents:

- Estructures d'entrada i de sortida: necessiten d'un bon disseny per tal de garantir que l'aigua que surt tingui la qualitat desitjada. Per mitjà de diferents sistemes com canonades o canals, s'intenta que l'aigua d'entrada quedi repartida homogèniament per l'ample de l'aiguamoll.
- Element impermeable: per evitar la contaminació del sòl i les aigües subterrànies. Depenent del tipus de sòl on es vulgui emplaçar l'aiguamoll, només caldrà compactar per impermeabilitzar, en altres casos caldrà fer aportacions d'argila o material sintètic.
- Medi granular: és la base del funcionament d'aquest tipus d'aiguamoll ja que entre les partícules granulars s'hi donen múltiples processos. Per una part aquests grans són els encarregats de retenir la matèria en suspensió com si fossin filtres, degradar la matèria orgànica, transformar i assimilar els nutrients, i inactivar els organismes

patògens. Un bon tamany de grà és al voltant de 5-8 mm, durader i que permeti el bon desenvolupament de les plantes. Caldrà tenir en compte en el disseny que la conductivitat hidràulica del sòl disminuirà amb el temps.

- Vegetació típica de zones humides: serveixen per proporcionar, amb les seves arrels, una superfície favorable per la formació del biofilm. Altres avantatges són la regulació de la temperatura en el procés i la assimilació de nutrients (Nitrogen i Fòsfor) fins a un 50% en aigües residuals diluïdes. Les espècies més usuals són el canyís o els juncs, tot i que es poden utilitzar altres plantes autòctones sempre i quan tolerin els contaminants presents i es comportin de forma similar a les espècies citades.

Generalment, l'ordre dels costos de les diferents parts de més a menys és el següent: excavació, impermeabilització, material granular i plantat.

Aiguamolls sub-superficials de flux vertical

La circulació de l'aigua en aquests aiguamolls és vertical, de forma discontinua de forma que, a diferència dels anteriors, en aquests el medi granular no està permanentment inundat. Les càrregues orgàniques típiques van al voltant de 20g DBO/m²·dia, per tant tenen major capacitat de tractament que els horitzontals (menys superfície necessària per tractar una càrrega orgànica determinada), però en canvi tenen més risc de colmatació.

Aquest tipus d'aiguamolls se solen posar en sèrie amb els de flux horitzontal, ja que permeten acabar eliminant nitrogen.

Les parts principals de la seva estructura són les mateixes que per els de flux horitzontal amb la diferència que s'afegeixen unes canonades de ventilació per afavorir la degradació aeròbica i la nitrificació (Figura 6).

Cal fer menció de la heterogeneïtat del medi granular dels aiguamolls de flux vertical ja que, la zona granular està dividida en tres capes, de granulometria més fina a més gruixuda. Aquesta qüestió reflexa la voluntat de que el moviment de l'aigua residual pel sòl no sigui ni massa ràpid ni massa lent i n'asseguri la bona depuració (García Serrano & Corzo Hernández, 2008).

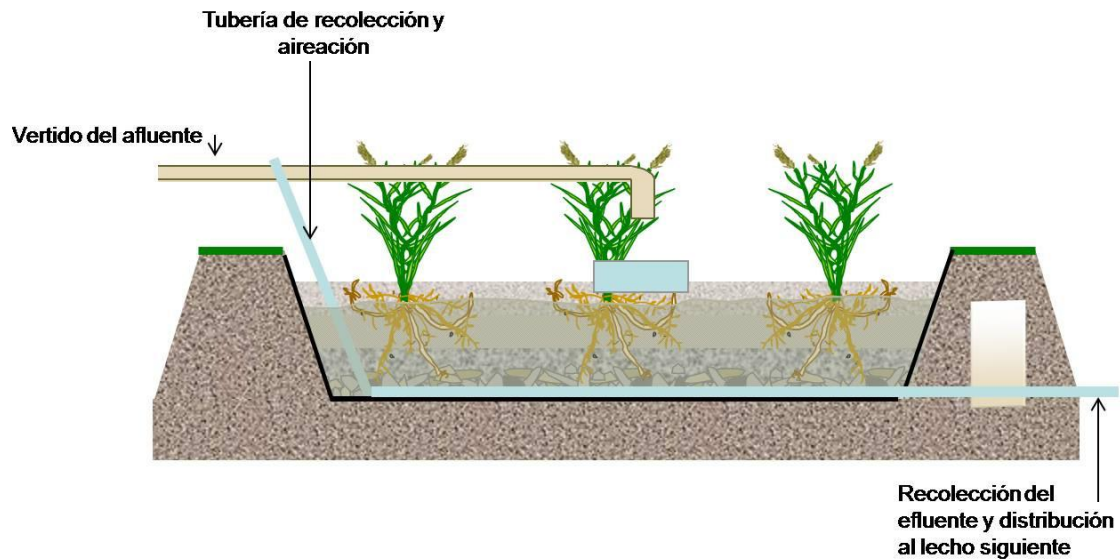


Figura 6 Esquema d'un aiguamoll construït de flux sub-superficial vertical
Font: García Serrano & Corzo Hernández (2008)

3.2.3. Mecanismes d'eliminació de contaminants

En aquest apartat es pretén enumerar els diferents elements que es pretenen eliminar en els sistemes de depuració d'aigües residuals, sent la matèria en suspensió i la matèria orgànica els contaminants més usualment eliminats. Pel que fa a la resta de contaminants, en els últims anys s'han anat incorporant tecnologies per encarregar-se'n, destacant sobretot els processos d'eliminació de nutrients (nitrogen i fòsfor) i de microorganismes fecals.

A més, s'explicarà breument els mecanismes que ens permeten eliminar aquests contaminants en els aiguamolls construïts de flux sub-superficial segons s'explica a García Serrano & Corzo Hernández (2008).

Matèria en suspensió

Com s'ha mencionat anteriorment, la matèria en suspensió queda retinguda en el medi granular de l'aiguamoll que funciona com un filtre. A més, fenòmens com la sedimentació deguda a la disminució de la velocitat fomenten que la matèria en suspensió quedi eliminada en els primers metres de l'aiguamoll, a prop de l'entrada (el mateix succeeix en els aiguamolls verticals). Un altre factor actuant són les forces d'adhesió entre els sòlids, tot i que no se sap en quina proporció afecten.

L'efectivitat en l'eliminació d'aquest contaminant és alta, prop d'un 90% per concentracions inferiors a 20 mg/L. S'ha de vigilar de no introduir al sistema aigües amb continguts massa alts de matèria en suspensió, ja que això podria provocar la colmatació de l'aiguamoll en un període de temps curt. S'ha de fer un pretractament si és necessari abans (Punt 3.2.4).

Matèria orgànica

L'eliminació de la matèria orgànica es dona mitjançant diversos processos físics, químics i biòtics.

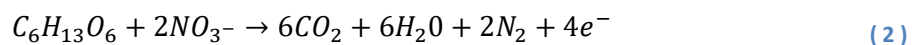
Part d'aquesta matèria orgànica queda retinguda per filtració en els primers metres, ja que gran part és la matèria en suspensió explicada en l'apartat anterior. Aquesta matèria orgànica es converteix en partícules més petites per fragmentació abiòtica, que posteriorment són utilitzades pels enzims per formar substrats senzills com la glucosa, que és fàcilment utilitzable per les bactèries heteròtrofes que la degraden.

L'**adsorció** també influeix en la retenció de partícules dissoltes que poden ser degradades per microorganismes posteriorment.

Cal fer menció a que prop de la superfície o de les arrels de les plantes trobem oxigen, però aquest no és suficient per degradar completament la matèria orgànica de forma aeròbica. És per això que la **degradació anaeròbica** és una via més important. En canvi, en els aiguamolls verticals la presència d'oxigen és més abundant i aquest tipus de degradació cobra importància (equació 1).

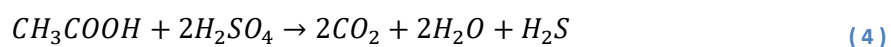
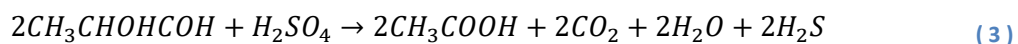


En els aiguamolls horitzontals es dona també degradació per via anòxica en absència d'oxigen. En aquesta l'acceptor d'electrons es el nitrat (desnitrificació, equació 2). Contràriament, en els de flux vertical, la desnitrificació sembla no donar-se degut a les condicions aeròbiques.



De la mateixa forma, degut a les condicions anaeròbiques dels de flux horitzontal, part dels bacteris fermentatius facultatius originen àcids grassos com l'acètic que serveixen de substrat per altres bactèries.

Finalment la sulfatoreducció té un paper molt important sobretot en presència de sulfats amb altes càrregues orgàniques (equacions 3 i 4).



Com a conclusió, mencionar la importància de la profunditat de l'aigua i la càrrega orgànica com a agents que afecten la degradació i per tant, el rendiment final. Generalment es pot considerar que els sistemes amb més zones aeròbiques arriben a rendiments superiors, com és el cas dels aiguamolls de flux vertical esmentats anteriorment.

Com la matèria orgànica és essencialment carboni, i aquest necessita oxigen per oxidar-se, es mesura la quantitat d'oxigen necessari per fer-ho. La mesura de la matèria orgànica de l'aigua se sol quantificar amb la DBO (demanda bioquímica d'oxigen) i la DQO (demanda química d'oxigen) entre d'altres, com es comentarà en el punt 3.3.4. Bioindicació.

Nitrogen

En les aigües residuals trobem el nitrogen en forma d'amoni o de nitrogen orgànic. Els principals processos d'eliminació d'aquest són el de tipus microbià (**nitrificació-desnitrificació**) i l'adsorció i assimilació per part de les plantes. Com s'ha mencionat anteriorment, segueix el ritme de degradació de la matèria orgànica, sobretot en el procés de desnitrificació.

Com la nitrificació necessita de quantitats considerables d'oxigen, en els aiguamolls de flux horitzontal la conversió d'amoni a nitrat és baixa i no arriba al 30%, donant en canvi molt bons resultats en els de flux vertical. Per millorar els efectes en els de flux horitzontal la superfície ha de ser força incrementada, per que sobri oxigen de la degradació de la matèria orgànica i aquest es pugui utilitzar per nitrificar.

En canvi, per la desnitrificació les condicions han de ser d'anòxia, i és per això que se solen posar en sèrie aiguamolls verticals amb horitzontals, simplement procurant que l'horitzontal tingui matèria orgànica per poder fer la reacció. D'aquesta forma en el horitzontal es pot fer el pas de nitrats a nitrogen gas en condicions òptimes.

Fòsfor

En el cas d'aquest contaminant, no existeixen grans diferències entre els aiguamolls de flux horitzontal i vertical, ja que en ningun dels dos s'aconsegueix eliminar més d'un 10-20% del fòsfor.

Dins dels processos biòtics està l'assimilació per part de les plantes i els microorganismes. Pel que fa als abiòtics, és el medi granular el que té una certa capacitat d'adsorció; aquesta però disminueix ràpidament amb el temps després de la posada en marxa del sistema.

Patògens

La importància d'eliminar els patògens de les aigües residuals recau sobretot en si aquestes seran després reutilitzades. El que s'ha pogut observar al llarg del temps és que aquesta eliminació és complicada i depèn del tipus de medi granular utilitzar i el temps de permanència de l'aigua al sistema. Per exemple, per a grans més fins l'eliminació de microorganismes fecals és més elevada.

Normalment la mesura de microorganismes fecals es fa mitjançant la mesura dels coliforms fecals. Aquestes mesures, tant en els aiguamolls horitzontals com en els verticals, donen els mateixos nivells d'eliminació, que no solen aptes per segons quina reutilització. El que se sol fer és un segon tractament mitjançant aiguamolls de flux superficial (Punt 3.2.1) o bé altres tractaments convencionals com la cloració.

3.2.4. Tractaments previs

En el moment de plantejar el disseny de tot un sistema de tractament d'aigües residuals amb mètodes naturals, s'ha de tenir en compte que generalment cal incorporar diverses unitats de tractament en sèrie. Això es deu a que si volem evitar la prompta colmatació de l'aiguamoll, hem de procurar reduir la presència de materials que l'obstrueixen abans de que l'aigua entri a l'aiguamoll.

A més, les unitats com els aiguamolls de flux sub-superficial horitzontal són adequades per eliminar contaminants com la matèria orgànica biodegradable i la matèria en suspensió, però caldrà afegir al sistema altres aiguamolls o llacunes per tractar amb el nitrogen, el fòsfor o els patògens.

Per tant, el disseny general es basa en incorporar un pretractament, un tractament primari i un de secundari (el propi aiguamoll). Seguint amb la filosofia dels sistemes naturals, es pretén que tant el pretractament com el tractament primari utilitzin el menor nombre de equips electromecànics en els seus processos.

Seguidament es fa un recull dels objectius i tipus de pretractaments i tractaments primaris usuals segons García Serrano & Corzo Hernández (2008).

Pretractament

Aquesta fase tracta d'eliminar grans sòlids (plàstics, branques, pedres, etc), greixos o sorres que puguin interferir en els processos posteriors.

Algun d'aquests sistemes podria ser per exemple un canal amb sobreeixidor de cabal, seguit d'unes reixes per separar els sòlids i un desarenador per la sedimentació. Opcionalment s'afegeix un desgreixador, si l'aigua residual té un alt contingut d'olis i greixos. Aquesta configuració seria típica de zones de petites poblacions (Figura 7).

És important destacar la importància d'un **sobreeixidor** a la entrada del sistema, per evitar sobrecàrregues de cabal a les instal·lacions. El seu funcionament és simple, consisteix en una arqueta rectangular que a partir d'una alçada d'aigua, la fracció d'aigua que superi aquesta alçada se separa de la resta, per no sobreexplotar el sistema.

Al conjunt de les següents parts del sistema (reixes i desarenador) se l'anomena també **canal de desbast** i consten de tot un seguit de formulació pel seu disseny, basada en el cabal, la velocitat del fluid, el temps de retenció hidràulic i la càrrega superficial entre d'altres.

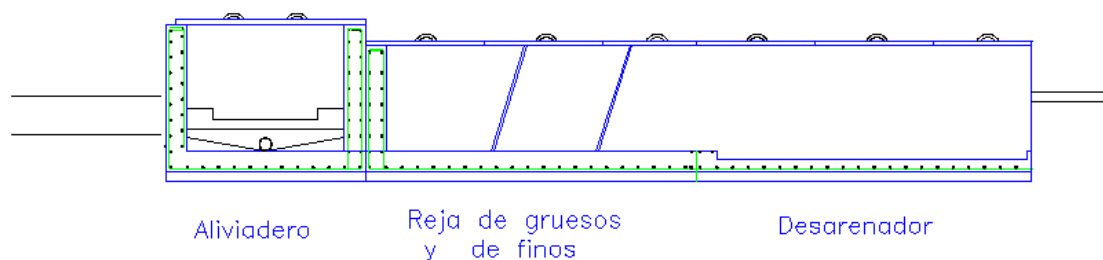


Figura 7 Esquema típic de pretractament per petites poblacions
Font: García Serrano & Corzo Hernández (2008)

Tractament primari

L'objectiu primordial d'aquesta fase es reduir la matèria en suspensió, primordial per tal de reduir la colmatació de l'aiguamoll que se situï posteriorment en el tractament. Els sistemes típics són les fosses sèptiques, els tancs Imhoff i com a novetat, els reactors anaeròbics de flux ascendent.

L'ordre d'ús segons la població, de menys a més habitants és el següent: fosa sèptica, tanc Imhoff, fosses sèptiques en paral·lel, tancs Imhoff en paral·lel.

El funcionament de les **fosses sèptiques** és per via anaeròbia i consisteix en una descomposició de la matèria en suspensió que ha decantat al fons de la fosa. Aquest tractament produeix fangs i gasos com el diòxid de carboni i el metà. El bon funcionament d'una fosa sèptica es regeix per la formació d'una capa d'espuma (flotants) força espessa a la superfície de la fosa deguda a l'ascensió dels sòlids amb les bombolles de gas. El dimensionament està basat, com sempre en el cabal i el temps de retenció hidràulic.

Per altra banda, el funcionament d'un **tanc Imhoff** (o tanc decantador-digestor) és com el d'una fosa sèptica però separant les zones de decantació i digestió una a sobre de l'altra. D'aquesta forma els sòlids que han sedimentat passen a la zona inferior que és la de digestió. El rendiment en la sedimentació d'aquests tractaments és superior al de les fosses perquè queda evitada la part de l'ascensió de la matèria pel culpa de les bombolles de gas. Per tant, la formació d'espumes de flotants en aquests cas seria indicatiu d'un mal funcionament del tanc. El dimensionament es basa en el cabal punta diari, la velocitat del fluid, la diferència entre les dimensions de les dues zones, el temps de retenció mig, el volum de fangs, etc.

3.3.Piles microbianes o Microbial Fuel Cells (MFC)

Com ja s'ha exposat en els darrers punts, els aiguamolls construïts resulten ser una alternativa "low cost" amb forces avantatges pel tractament d'aigües residuals. Per aquest motiu, s'està estudiant la forma d'optimitzar encara més el seu rendiment i ús. En aquest context, les piles microbianes o Microbial Fuel Cells (MFC) són una tecnologia en auge en el camp de l'enginyeria ambiental, ja que justament permeten la producció d'energia durant el funcionament de l'aiguamoll i a més redueixen les emissions de gasos d'efecte hivernacle. Les MFC són uns aparells basats en la capacitat de certs bacteris per tractar aigua residual al mateix temps que produeixen energia elèctrica (Pandey et al., 2016).

Concretament, obtenen energia elèctrica a partir de l'energia química de la degradació de la matèria orgànica i inorgànica. Les MFC, que són uns **sistemes bioelectroquímics**, bàsicament aprofiten els electrons de la oxidació de la matèria orgànica present en l'aigua residual per obtenir energia elèctrica. Aquest procés d'oxidació es dona quan els bacteris guanyen energia pel seu metabolisme transferint electrons d'un agent reductor com la glucosa o l'acetat a un agent oxidant com l'oxigen.

3.3.1. Funcionament i configuracions

Primerament, el principi bàsic per poder utilitzar una MFC, és que existeixi un gradient de concentracions d'oxigen present en el sistema que es tradueix en una variació de potencials elèctrics. Per tant, la força electromotriu de la MFC dependrà de gradient redox entre l'ànode i el càtode (Logan et al., 2006 i Rabaey & Verstraete, 2005 citats a Corbella, Guivernau, Viñas & Puigagut, 2015). Si és així, la **reacció d'oxidació** de la matèria es dona en la **zona anaeròbica** (sense presència d'oxigen) i la **reacció de reducció** en la **zona aeròbica** (amb presència d'oxigen). És en aquesta diferenciació entre zones on sorgeix la primera classificació entre els diferents tipus de piles. En la utilitzades a nivell convencional, aquesta separació de zones es dona de forma imposada fent ús d'una membrana d'intercanvi catiònic o Proton Exchange Membrane (PEM); en les utilitzades a la pràctica en els aiguamolls construïts, es fa ús d'un gradient natural d'oxigen que existeix entre les diferents parts de l'aiguamoll.

Pel que fa a les del primer tipus, la configuració típica és la de **dues cambres**. La primera cambra és la anaeròbica on trobem l'ànode que recull els electrons producte de les reaccions, i la segona cambra és la aeròbica, on trobem el càtode. Després de ser recollits a l'ànode, els electrons són transportats per un material conductor amb una certa resistència de valor conegut i finalment arriben al càtode on troben un agent acceptor d'electrons com l'oxigen. Pel que fa a la **membrana d'intercanvi catiònic**, només deixa passar a la part aeròbica els protons també producte de les reaccions que tenen lloc a la primera cambra, mantenint el gradient d'oxigen. Un cop a la segona cambra, electrons i protons es tornen a combinar per propiciar la formació d'aigua (Figura 8).

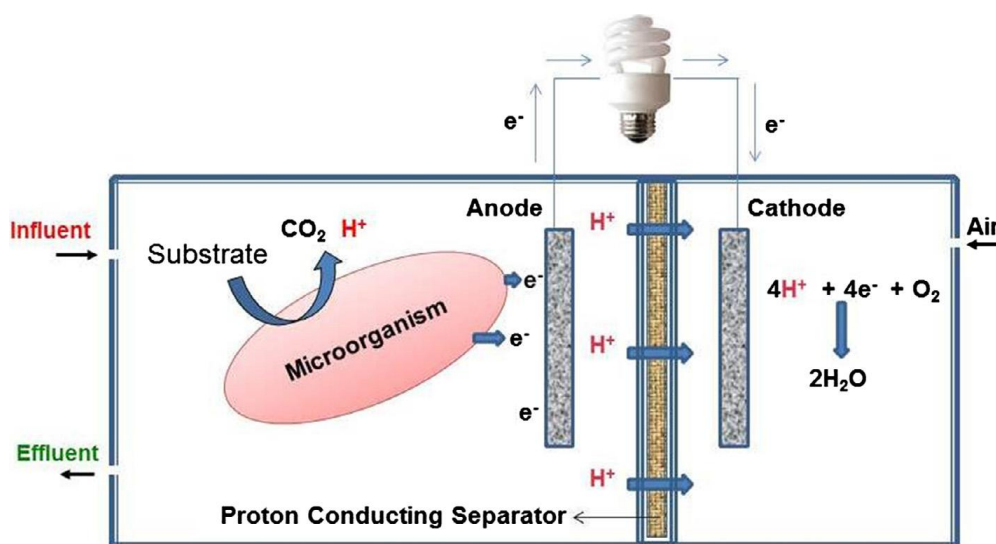


Figura 8 Esquema d'una MFC de dues cambres
Font: Pandey et al. (2016)

Per altra banda, amb l'objectiu d'estalviar espai i consum d'energia (degut a que el sistema ha d'estar contínuament introduint oxigen a la segona cambra), es van desenvolupar les Air Cathode MFC, on només es disposa d'una sola cambra separada per la meitat per la membrana d'intercanvi catiònic i on el càtode es troba en contacte directe amb l'aire. D'aquesta forma el càtode es troba sempre en presència d'oxigen sense la necessitat d'aportació externa com en les piles de dues cambres.

En el cas de les piles utilitzades en els aiguamolls construïts (Figura 9), el que es fa és aprofitar el **gradient d'oxigen natural** present entre la superfície de l'aiguamoll, en contacte amb l'aire i per tant, en presència d'oxigen (càtode) i la part més profunda de l'aiguamoll, on es troben els sediments i no hi ha oxigen (ànode). Pel que fa a la transferència d'electrons de l'ànode cap al càtode es fa seguint la mateixa metodologia que en les altres MFC.

Aquest canvi respecte els sistemes anteriorment explicats es deu a la baixa viabilitat econòmica a gran escala de les membranes d'intercanvi catiònic. Així mateix, podem trobar aquest gradient d'oxigen en altres sistemes comuns com poden ser llacs, arrossars o aiguamolls naturals.



Figura 9 MFC implementada en un aiguamoll
Font: Corbella, Guivernau, Viñas & Puigagut (2015)

3.3.2. Fonaments electroquímics

Com ja s'ha comentat anteriorment, el principi bàsic del funcionament de les MFC és l'existència d'un potencial elèctric o redox, que avalua la tendència de cadascun dels dos elèctrodes a captar electrons. El càtode té un potencial major que l'ànode, per definició, i com més gran sigui aquesta diferència major serà el potencial de la reacció i per tant més voltatge o força electromotriu (fem) en volts (V) s'observarà a la MFC (Equació 5).

$$E_{emf} = E_{cat} - E_{an} \quad (5)$$

Per poder saber el valor d'aquests potencials, cal tenir en compte que l'electricitat en una MFC només es generarà quan la reacció sigui termodinàmicament favorable. Aquesta reacció es pot avaluar en termes de l'energia lliure de Gibbs expressada en Joules (J) com (Equació 6):

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln(\Pi) \quad (6)$$

On ΔG_r (J) és l'energia lliure de Gibbs en condicions específiques, ΔG_r^0 (J) és l'energia lliure de Gibbs sota condicions estàndards (298.15 K, 1 bar de pressió i 1M de concentració de les espècies), R és la constant universal dels gasos (8.31447 J/mol·K), T (K) és la temperatura absoluta i Π és el quocient de la reacció entre les activitats dels productes entre les dels reactius.

El que se sol fer quan s'estudien les MFC és avaluar aquesta reacció en termes de la força electromotriu total de la pila E_{emf} (V) exposada anteriorment. Aquesta està relacionada amb el treball W (J) produït per la pila segons les següents expressions (Equacions 7 i 8):

$$W = E_{emf}Q = -\Delta G_r \quad (7)$$

$$Q = nF \quad (8)$$

On Q (C) és la carga transferida en la reacció expressada com el número d'electrons intercanviats i la constant de Faraday ($F=9.64853 \cdot 10^4$ C/mol).

En condicions estàndards $n=1$ i obtenim (Equació 9):

$$E_{emf}^0 = -\frac{\Delta G_r^0}{nF} \quad (9)$$

Per tant, fent ús de les equacions 11-14, obtenim l'expressió de la reacció expressada en termes de potencials (Equació 10):

$$E_{emf} = E_{emf}^0 - \frac{RT}{nF} \ln(\Pi) \quad (10)$$

El que es fa seguidament per obtenir els potencials de l'ànode i el càtode és utilitzar l'equació 15 assumint les activitats de les espècies iguals a les seves concentracions. Segons estiguem a l'ànode o al càtode tindran lloc unes reaccions o unes altres i amb aquestes obtindrem el paràmetre Π per introduir a la fórmula en cada cas. Per exemple, al càtode se sol utilitzar l'oxigen com l'acceptor d'electrons i per tant la reacció que té lloc i el consegüent potencial són (Equacions 11 i 12):



$$E_{cat} = E_{cat}^0 - \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{1}{pO_2[H^+]^4}\right) \quad (12)$$

Pel que es pot observar de forma teòrica (Logan et al., 2006), els potencials al càtode van de 0.361 a 0.805 V.

Tenint en compte aquests principis, s'han de tenir en compte que el emf de la pila teòric no té en compte les possibles **pèrdues de potencial** que sofreix la pila. És per això que existeix un

potencial que no té en compte aquestes pèrdues anomenat “Open Circuit Voltage” OCV i una sèrie de factors que fan que aquest voltatge disminueixi. El voltatge que nosaltres som capaços de mesurar, E_{cell} (V), està afectat per una sèrie de factors (Equació 13):

$$E_{cell} = E_{emf} - (\Sigma \eta_a + |\Sigma \eta_c| + IR_\Omega) \quad (13)$$

On $\Sigma \eta_a$ i $\Sigma \eta_c$ són les pèrdues a l'ànode i el càtode respectivament i IR_Ω les pèrdues òhmiques, on I és el corrent generat i R_Ω la resistència del sistema. Aquesta resistència externa s'ha de procurar que no sigui excessiva ja que podria provocar una disminució del rendiment de la pila.

El que se sol fer en les MFC és assumir les pèrdues en un sol factor IR_{int} , proporcional a la resistència interna del sistema, de la següent forma (Equació 14):

$$E_{cell} = OCV - IR_{int} \quad (14)$$

Segons Corbella, Garfí & Puigagut (2014) una bona estimació de les pèrdues de potencial a la pràctica seria aproximar-les a un 50 % de la força electromotriu, ja que segons s'explica a Logan et al. (2006), la màxima força electromotriu (emf) d'una MFC es troba al voltant d'1.1 V i el màxim voltatge observat fins al moment és de 0.62 V.

Tal i com explica a Cheng, Liu, & Logan (2006), la resistència interna de la pila va lligada a la separació entre el càtode i l'ànode, ja que la separació afecta a la difusió dels protons.

A la pràctica, en la majoria dels casos, els instruments utilitzats per la mesura dels voltatges de les piles són voltímetres, polímetres i sistemes d'adquisició de dades comuns, sempre connectats en paral·lel al circuit (Logan et al., 2006).

Després d'haver mesurat el voltatge de la MFC, el corrent es calcula utilitzant la llei d'Ohm, $I = E_{cell}/R$, ja que la resistència externa que s'imposa al sistema és de valor conegut.

Un altre paràmetre que pot ser útil conèixer per avaluar el funcionament general d'una MFC és la seva potència (Equació 15):

$$P = IE_{cell} = \frac{E_{cell}^2}{R_{ext}} \quad (15)$$

Per altra banda, es pot fer un càlcul senzill per avaluar el **corrent elèctric** (C) generat per la pila en un període de temps, fent la integral sota la corba d'intensitats (Equació 16):

$$Q(t) = \int_{t_0}^t I(t)dt + Q(t_0) \quad (16)$$

3.3.3. Organismes i comunitat microbiana

Com s'ha mencionat anteriorment, les MFC fan ús de bacteris com a catalitzadors per produir electricitat. En concret, dels microorganismes electrogènics, que tenen com a característica el ser capaços de transferir electrons fora de la seva membrana cel·lular. Aquesta acció la fan gràcies al contacte directe o utilitzant llançadores d'electrons solubles. S'anomena a aquest mètode com electrogènesis i es un dels factors més importants en les MFC.

A més, aquests bacteris poden ser classificats en tres tipus segons la seva respiració: anaeròbics, facultatius i aeròbics. Tal i com expliquen Quan, Quan, Tao & Jiang (2013), com cadascun d'aquests tipus de microorganismes electrogènics reaccionen de diferent forma en presència d'oxigen, les MFC són bons bio-catalitzadors davant una **gran varietat de condicions ambientals**. Per aquest motiu, els biofilms que es formen a l'ànode de les piles, poden tenir poblacions diverses de microorganismes segons les condicions en les que es trobi la MFC. Aquesta robustesa de la població microbiana és mostrada també per Logan (2008), que indica l'ample rang de temperatures on les bactèries poden reaccionar.

Igualment, les piles microbianes poden tractar aigua amb un ample ventall de fonts de carboni. El substrat i el potencial de l'ànode també són factors que afecten la diversitat de les comunitats microbianes que es trobaran posteriorment a l'ànode.

Un exemple pot ser la *Comamonadaceae* sp., que està present en els ambients anòxics i que es tracta d'un microorganisme facultatiu anaeròbic. Segons Butler & Nerenberg (2010) (citada a Quan, Quan, Tao & Jiang, 2013) es pot trobar que aquest bacteri resulti un 20-43% del total dels bacteris de l'ànode en una "air-cathode MFC".

3.3.4. Bioindicació

Tal i com s'ha explicat, conèixer el contingut de matèria orgànica present en les plantes de tractament d'aigües residuals i, en concret, als aiguamolls construïts és un aspecte molt

important per conèixer el funcionament i eficiència d'aquests. A continuació s'exposen algunes de les **metodologies analítiques** més usals per tal de quantificar el contingut de matèria orgànica de les aigües residuals:

- Demanda bioquímica d'oxigen (DBO): Aquest és un dels tests més utilitzats i consisteix en la mesura de l'oxigen dissolt que utilitzen els microorganismes en l'oxidació bioquímica de la matèria orgànica. Es tracta d'una mesura indirecta de la quantitat de matèria orgànica biodegradable. També se l'anomena DBO_5 perquè es triguen 5 dies en conèixer el seu resultat. Algunes de les seves limitacions són la seva baixa precisió, irreproductibilitat, treball intensiu i consum de temps (Di Lorenzo, Curtis, Head, & Scott, 2009).
- Demanda química d'oxigen (DQO): Es tracta també d'una mesura indirecta de matèria orgànica químicament oxidable. Aquesta mesura no és tan raonable com la DBO, ja que nosaltres donem importància a la matèria que els microorganismes són capaços d'oxidar i aquesta és la biodegradable. El principal avantatge pel que es fa servir és la seva rapidesa de quantificació (al voltant de 2 hores), ja que la reacció es pot accelerar amb un oxidant químic molt potent. Per aquest motiu, en el laboratori se sol quantificar la matèria orgànica en forma de DQO, i és té en compte que normalment la DBO és una mica inferior.

Per altra banda, cal mencionar un altre paràmetre que també pot ser mesurat al laboratori, aquests són els AGV. L'explicació de perquè l'aparició de AGV en l'aigua suposa degradació de m.o. és que seguint la complexa cadena de reaccions bioquímiques que es donen durant la digestió anaeròbia que té lloc a les piles, podem veure (Figura 10) que després de la etapa de l'Acidogènesi tenim com a resultat els Àcids Grassos Volàtils (AGV). Per tant els AGV són un subproducte d'una de les etapes de la degradació i, en conseqüència, la seva detecció pot ser un indicador de l'activitat microbiològica/de degradació, present en el medi. L'avaluació dels AGV suposa un anàlisi de més de 24 hores i per tant, no permet l'obtenció d'informació in situ ni a temps real.

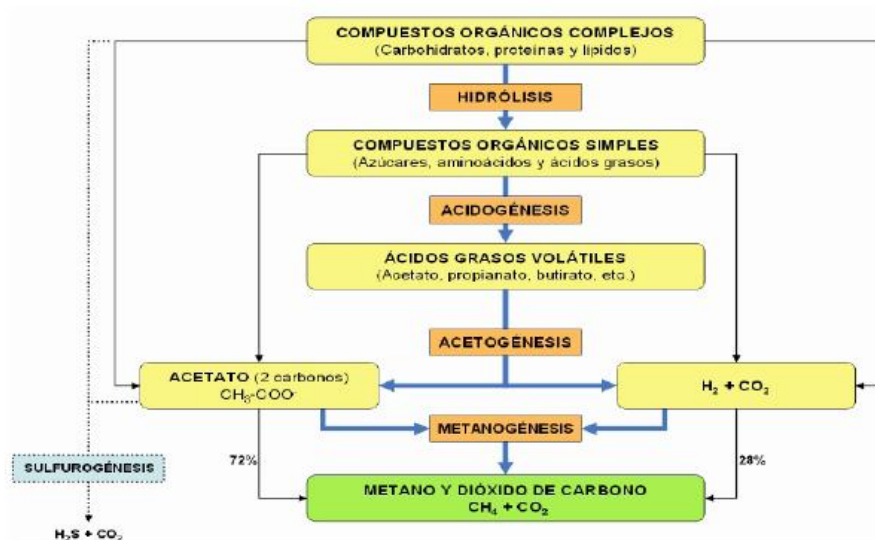


Figura 10 Esquema de les reaccions de digestió anaeròbia.
Font: Pavlostathis, S.G. & Giraldo-Gómez (1991) citat a "Agrowaste" (2016)

Aquestes característiques com la baixa precisió o el consum de temps converteixen els mètodes analítics explicats en processos de control no adequats per monitoratges a temps real on una resposta ràpida és essencial.

En conseqüència, en els darrers anys han començat a aparèixer els **biosensors** que són aparells que detecten, transmeten i emmagatzemen informació sobre un canvi fisiològic o bioquímic (D'Souza, 2001). Aquests permeten la portabilitat, miniaturització i treball de camp in situ sense post-processos. Alguns d'aquests sensors es basen en l'intent de mesurar la matèria orgànica per mitjà de mètodes **electroquímics**, mentre que d'altres tenen els seus principis en l'**òptica**. Alguns exemples de mètodes electroquímics són els basats en principis de detecció com l'amperometria o la potenciometria. Pel que fa a les tècniques òptiques es basen en la mesura de la llum o el color (Su, Jia, Hou, & Lei, 2011).

S'ha vist, però, que molts d'aquests biosensors solen presentar poca estabilitat d'operació, poca versatilitat pel que fa al substrat i rangs petits de mesura de l'ordre de 0-110 ppm (Kim et al., 2003a citat a Di Lorenzo, Curtis, Head, & Scott, 2009). En el cas de les tècniques basades en l'oxigen dissolt, que formen part de les electroquímiques, s'han observat desavantatges com la limitació intrínseca de l'oxigen per solubilitzar-se en l'aigua i que l'oxigen dissolt no sempre és proporcional a la concentració de compostos orgànics biodegradables (Chang et al., 2004).

Les MFC (grup dels biosensors electroquímics) en canvi, s'han provat com a sensors de BOD alternatius i els resultats obtinguts han estat satisfactoris, mostrant una estabilitat operacional

de més de 5 anys suposant un manteniment mínim. Diverses configuracions han estat experimentades al llarg dels anys, però un dels dissenys més senzills i amb menors costos d'operació és el de SCMFC (Single-Chamber Microbial Fuel Cell) amb càtode en contacte amb l'aire. Aquest últim disseny mostra un rang dinàmic del sensor més ampli degut a la millora en l'aportació d'oxigen al càtode.

Alguns dels indicis que demostren la utilitat de les **MFC com a bioindicadors** són els següents:

- Les MFC mostren augment del corrent amb l'augment del cabal d'aigua fins a un cert valor, indicant un increment de l'activitat electroquímica dels bacteris.
- Els sistemes mostren una bona relació entre la concentració de DQO i el corrent de sortida (Figura 11), mostrant aplicabilitat per la seva implantació en efluent de tractament reals (Di Lorenzo, Curtis, Head, & Scott, 2009). En la següent imatge podem observar aquesta bona correlació feta per Kumlanghan, Liu, Thavarungkul, Kanatharana, & Mattiasson (2007) on s'alimentaven SCMFC amb continguts específics de glucosa creant una Artificial Wastewater (AW).

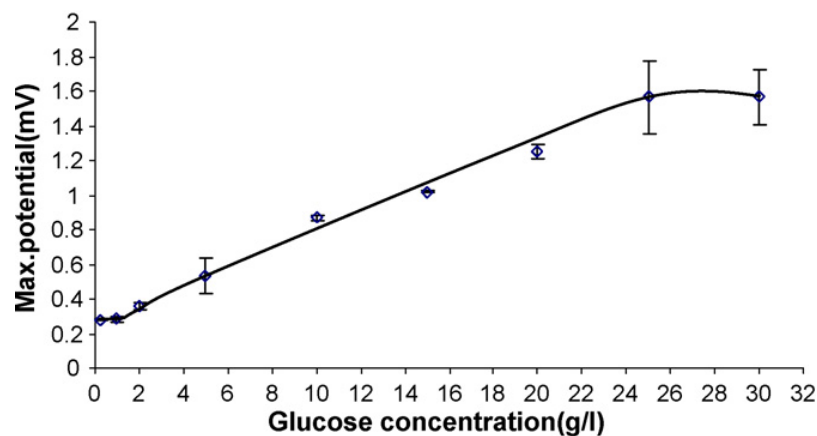


Figura 11 Corva de calibració d'una MFC com a sensor.

Font: Kumlanghan, Liu, Thavarungkul, Kanatharana, & Mattiasson (2007)

- Els rangs observables poden arribar a 350 ppm de DQO quan es calibra el sistema sota la condició de corrent i a 500 ppm de DQO quan es fa sota la condició de càrrega.
- Els sistemes mostren una certa estabilitat i una bona repetibilitat, amb un desavantatge observat per Chang et al. (2004) i d'altres autors que seria el temps d'estabilització del corrent després de canviar l'alimentació (60 min).

4. MATERIALS I MÈTODES

Primerament, per poder desenvolupar els dissenys experimentals cal tenir clar com seran els prototips de MFC on es duran a terme. Això engloba determinar les condicions de desinfecció periòdiques a les que se sotmetran els sistemes de MFC abiòtiques durant els experiments per poder garantir que si hi tenen lloc reaccions al seu interior, aquestes no seran biològiques. El punt clau dels experiments del projecte serà comparar uns sistemes biològics (amb biofilm, i per tant amb microorganismes) amb uns d'abiòtics (sense biofilm, i per tant sense microorganismes).

Per altra banda, s'explicarà com es va resoldre el problema de l'aigua residual d'entrada a les piles, ja que per poder fer una bona comparativa, aquesta no ha de contenir microorganismes que alterin el nostre sistema abiòtic i per tant s'ha de sotmetre a un tractament previ.

A més també s'explicarà com es prenen tant les mesures elèctriques com les mostres d'aigua pel seu posterior anàlisi.

Seguidament s'exposen els assajos dissenyats específicament per aquest treball i finalment els mètodes analítics emprats amb tota la seva metodologia i materials corresponents.

4.1. Disseny

En aquest apartat del treball s'explica com es va procedir a la construcció dels **sis prototips** de MFC que servien per realitzar els posteriors experiments.

Aquests sis prototips de piles microbianes experimentals són rèpliques entre elles, a excepció d'un canvi en el material granular de dos d'elles que s'explicarà a continuació.

Els prototips estan formats per un cilindre de plexiglàs de 15 cm d'alçada i 9 cm de diàmetre. A la part inferior estan tapats amb un tap de PVC i per la part superior amb un cilindre també de PVC que acaba en un diàmetre superior (18 cm) on posteriorment s'hi col·locaran els elèctrodes del càtode (Figura 12).



Figura 12 Prototip de MFC

El **càtode** està format per quatre discos de feltre de carboni semi-submergits per aconseguir les condicions aeròbiques d'una Air Cathode MFC i no haver de bombejar aire al càtode (Figura 13).



Figura 13 Càtode

Per altra banda, l'**ànode** està constituït per tres elèctrodes de 3 cm de gruix cadascun (Figura 14). Aquests tres elèctrodes es van construir donant forma de prisma amb base ortogonal a una malla metàl·lica d'acer inoxidable (grau marí 316 L) procurant que les seves dimensions encaixessin en els cilindres de plexiglàs. Els elèctrodes de les piles 1, 2, 3 i 4 es van omplir amb grava; en canvi, els de les piles 5 i 6 estan constituïts per barres de grafit de dimensions de

10x5 mm (Figura 15). Aquesta diferenciació és deguda a la voluntat d'experimentació amb un material més conductor com és el grafit, amb l'objectiu de veure les posteriors diferències en la generació de corrent elèctrica.



Figura 14 Elèctrode de grava per les piles 1-4



Figura 15 Barres de grafit utilitzades pels elèctrodes de les piles 5 i 6

Finalment aquests tres elèctrodes de l'ànode es troben separats entre ells amb una malla de plàstic per evitar el pas del corrent entre ells i estan dotats de connexions per permetre la continuïtat del corrent generat cap al circuit extern.

Pel que fa a les **connexions elèctriques** (Figura 16), l'ànode i el càtode estan connectats externament per un circuit elèctric amb una resistència de $220\ \Omega$ i a un "data logger" (CR1000, Campbell Scientific Inc., USA) per poder registrar i emmagatzemar periòdicament la producció elèctrica de les MFC. L'interval de temps escollit per les mesures va ser de 5 minuts, obtenint unes corbes de discretització suficients pels nostres anàlisis.

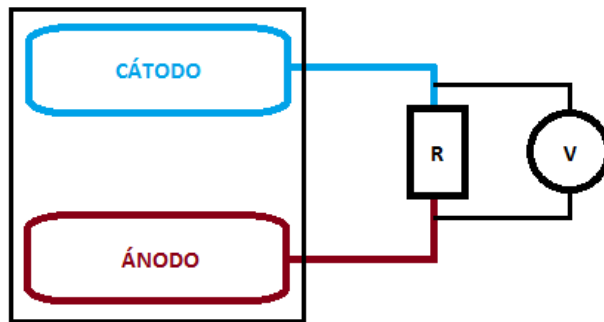


Figura 16 Esquema de les connexions elèctriques de les MFC

En el cas dels cables que surten de cada elèctrode de l'ànode, es procedeix a la seva unió mitjançant una regleta per obtenir un únic cable a connectar al "data logger" (Figura 17).

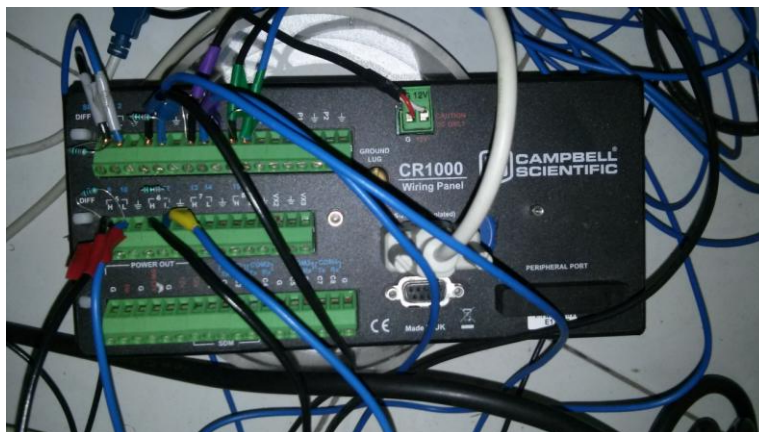


Figura 17 Data logger

Pel que fa a les **connexions hidràuliques**, les piles consten d'un sistema de bombes funcionant contínuament i que permeten la circulació de l'aigua dins les piles per afavorir la degradació de la matèria orgànica (Figura 18). Aquestes bombes estan regulades a un caudal aproximat de 2 litres/h i es tracten de circuits tancats.

El circuit d'aigua pila-bomba està connectat amb uns tubs de plàstic flexible que introdueixen l'aigua a la pila per la part inferior i la fan sortir a l'alçada de l'últim elèctrode de l'ànode, així continuadament durant tots els assajos.

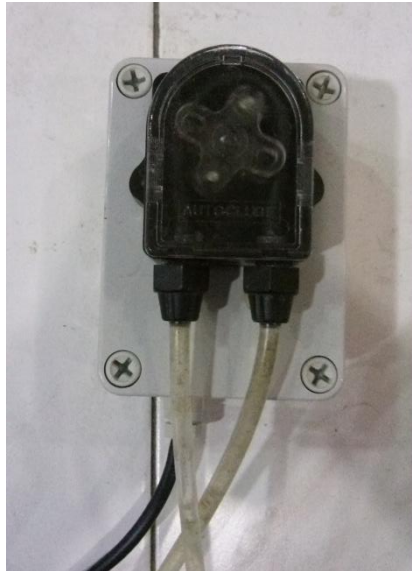


Figura 18 Bombes per la circulació hidràulica

Es va decidir establir les piles 1 i 2 com les biològiques, ja que havien estat alimentades amb aigua residual durant un any i mig i tenien quantitats importants de biofilm. I es va decidir establir les piles 3-6 com les abiòtiques, seguint el que apareix en la següent taula (Taula 1) i desinfectant-les periòdicament tal i com s'explicarà en el punt 4.4.

Pila	Tipus sistema	Tipus d'elèctrode a l'ànode
1	Biològic	Grava
2	Biològic	Grava
3	Abiòtic	Grava
4	Abiòtic	Grava
5	Abiòtic	Grafit
6	Abiòtic	Grafit

Taula 1 Característiques de les MFC utilitzades

4.2. Captació d'aigua residual

Per la realització dels assajos en els que s'ha basat aquest projecte, s'ha fet servir **aigua residual de la xarxa unitària** del carrer Gran Capità de Barcelona, bombejada gràcies a unes bombes. L'aigua captada de la xarxa és tractada per tal de separar-ne les partícules de gran tamany i els sediments. Posteriorment, l'aigua s'emmagatzema en un **tanc d'1 m³** situat al terrat de l'edifici D1 del Campus Nord (Figura 19). Aquest tanc controla el seu nivell amb una boia que posa a funcionar les bombes quan el nivell d'aigua cau per sota del mínim.

L'entrada d'aigua al tanc està a la part superior i es troba oberta, per evitar qualsevol reacció anaeròbia possible. A més aquest consta d'una xarxa plàstica i una malla que eviten el pas d'elements flotants o partícules grans. Finalment, un element barrejador evita l'acumulació dels sòlids en la part inferior.

Per acabar, cal mencionar que abans de l'utilització de l'aigua per qualsevol assaig aquesta és captada del tanc i es deixa **decantar** durant una hora per afavorir la deposició dels elements més grans i obtenir així, una aigua químicament més homogènia.



Figura 19 Tanc aigua residual

4.3. Procediment de mostreig

Per tal de poder realitzar els assajos que s'explicaran a continuació, el correcte mostreig, tractament i manteniment de les mostres és una part molt important i determinant del treball.

Les mostres d'aigua de les diferents piles eren captades gràcies a una clau en "T" situada en els tubs que es troben just abans de l'entrada de l'aigua a la pila. Aquestes mostres eren recollides en pots de plàstic amb tap, perfectament nets per evitar contaminacions de les mostres. Els

pots utilitzats tenien un volum aproximat d'uns 30 mL (Figura 20), volum suficient pels assajos duts a terme.

Els pots eren marcats amb la data, l'hora i la pila a la qual corresponien, per evitar qualsevol confusió entre les mostres.

Finalment, el període de temps entre les diferents preses de mostra va ser variable, depenent de les característiques de cada experiment, anant des de les 3 hores fins les 48 hores dins d'un mateix experiment.

Filtració

Per la realització dels assajos era necessari filtrar part o tota la mostra. Les quantitats d'aigua necessàries a filtrar eren al voltant de 15 mL.

En tots els casos l'equipament de laboratori utilitzat va ser el següent:

- 2 matrassos Kitasato
- Bomba de succió per buit
- Accessoris metàl·lics de la bomba i tap de goma
- Filtre de tamany de por adient al mètode analític (filtres de membrana de 0.45 µm de tamany de por per els AGV o filtres de fibra de vidre per la DQO Soluble, segons el mètode que s'estigui utilitzant, explicats posteriorment en l'apartat corresponent als mètodes analítics (4.6))

El procediment seguit a l'hora de filtrar les mostres va ser el següent:

- Connexió de la bomba al Kitasato on volem que es dipositi la mostra filtrada. L'altra Kitasato es troba sempre connectat a la bomba i només s'utilitza en cas de sobrepassar la capacitat del primer.
- Es col·loca el tap i les peces metàl·liques en la posició corresponent, juntament amb el filtre desitjat.
- Posteriorment, es connecta la bomba de succió i s'aboca la mostra que es vol filtrar.
- Finalment, quan la mostra ja ha estat filtrada, s'apaga la bomba i s'aboca la mostra en un recipient per mostres prèviament etiquetat com s'ha explicat anteriorment.

Acidificació

Quan es tracta de mostres de les quals volem determinar-ne la DQO però que no s'analitzaran aquell mateix dia sinó al cap d'uns dies, s'ha de procedir a acidificar la mostra per tal de que no proliferin els microorganismes i la degradació de la matèria orgànica que volíem observar en un instant de temps determinat es vegi alterada. S'ha de posar àcid sulfúric fins que el pH sigui inferior a 2, cosa que garanteix la inhibició de l'activitat biològica, i per tant també impedeix la degradació de la m.o.

Gràcies a aquest procediment, es poden anar acumulant mostres per analitzar-les posteriorment juntes i d'aquesta forma estalviar material i optimitzar el temps al laboratori.

El material necessari és:

- Pipeta Pasteur i tetina
- Àcid sulfúric

El procediment a seguir és molt senzill:

- S'afegeix la concentració necessària d'àcid per cada mostra. Com les mostres utilitzades no superen els 15 mL, una gota d'àcid sulfúric resulta ser suficient per baixar el pH de la mostra fins els nivells desitjats.
- Es col·loca la tetina a la pipeta i amb aquesta s'agafa l'àcid per posteriorment abocar una gota per mostra.



Figura 20 Pots per les mostres d'aigua

Finalment, les mostres s'han de conservar a la nevera que es troba a uns 4°C per evitar la desestabilització d'aquestes.

4.4. Neteja de les MFC abiòtiques

Un punt clau en el disseny dels experiments ha estat el procés de desinfecció pel que han de passar les piles abiòtiques de forma periòdica per eliminar la matèria orgànica i els possibles microorganismes que hagin pogut entrar al sistema.

Es va decidir que entre les rèpliques d'un mateix experiment es duria a terme la neteja de les quatre piles abiòtiques segons Reguera, Speers, & Young (2011), amb **1M NaOH**. Això es tradueix en la preparació de 4 litres de solució (un per pila abiòtica) amb 40 g de NaOH per litre cada cop que es volen posar les piles a zero de nou. La solució es deixa actuar durant un període de 15 minuts i posteriorment s'esbandeixen les piles una mitjana d'onze vegades amb aigua abundant fins que el pH de l'aigua de sortida baixa a valors d'aigua normal d'aixeta de entre 7 i 8.

Amb aquestes neteges setmanals ens assegurem el correcte funcionament de les piles 3-6 com a sistemes abiòtics i que les conclusions a les que arribem són correctes.

4.5. Experimentació prèvia

En una primera etapa del treball, es van proposar uns experiments previs, primerament per determinar el paràmetre que podria servir per identificar la degradació de la matèria orgànica a les MFC biòtiques i, en conseqüència, la no-degradació en les abiòtiques.

4.5.1. Primer experiment: Avaluació de la producció de AGV en les MFC biòtiques i les MFC abiòtiques

Amb l'objectiu de trobar un paràmetre subproducte de les reaccions de descomposició de la matèria orgànica, que es pogués mesurar amb algun mètode analític al nostre laboratori i que fos representatiu, es va provar de fer un experiment basant-nos en els AGV.

L'objectiu de l'assaig que es va realitzar en una primera etapa, era intentar detectar la presència d'AGV en l'aigua de les piles unes hores més tard de l'alimentació d'aquestes.

Amb el propòsit d'aconseguir que les piles 3-6 funcionessin com sistemes abiòtics, s'havia d'englobar tant la neteja i desinfecció dels sistemes com el tractament previ al que s'ha de sotmetre l'aigua residual per ser utilitzada en els diferents experiments, s'havien d'eliminar els microorganismes en els dos possibles llocs on es podien trobar, la pila i l'aigua d'entrada. Les piles, com ja he comentat, es netejaven cada setmana abans de començar un nou experiment

o rèplica d'experiment. L'aigua residual utilitzada va ser decantada durant dues hores i autoclavada després. Es va fer passar l'aigua per un procés d'**autoclau** precisament per eliminar els microorganismes presents en ella, sense eliminar, òbviament, la matèria orgànica de l'aigua. D'aquesta forma ens podríem assegurar de que el corrent generat a les piles abiòtiques no seria de segur degut a l'activitat biològica de microorganismes.

La presa de mostres es va realitzar a les hores 12, 18, 36 i 60 després d'alimentar les piles i el mètode analític emprat va ser el que s'explica en el punt 4.7.1.

Per altra banda, una altra dada d'interès va ser la mesura del voltatge a les piles durant aquest període de temps que va durar l'experiment.

Finalment els resultats d'aquest experiment poden trobar-se en l'apartat de Resultats i discussió (subapartat 5.1).

4.5.2. Segon experiment: Avaluació de l'efecte de l'autoclau en l'eliminació de DQO i la producció d'energia elèctrica de les MFC biòtiques

Com s'ha comentat en l'experiment anterior, un pas molt important es la decisió de com evitar l'entrada de microorganismes l'aigua d'entrada de les piles. Per aquest motiu es va voler fer un experiment previ enfocat a determinar les diferències en l'eliminació de DQO i la producció d'energia elèctrica de les piles biòtiques quan l'alimentació era amb aigua residual o amb la mateixa aigua residual autoclavada.

D'aquesta forma podríem determinar si la component de microorganismes que entren a la pila a través de l'aigua residual genera una gran diferència en el comportament dels sistemes. Si l'aportació d'aquesta component és poc significativa, les piles treballarien pràcticament igual sense importar si l'aigua d'entrada ha estat autoclavada o no.

En conclusió, podríem aplicar aquest mateix procediment d'autoclavar l'aigua d'entrada en els experiments posteriors sense preocupar-nos d'estar alterant els resultats o els comportaments de les piles.

L'autoclau utilitzat va ser un "P Selecta Autester Mod. 437-G" (Figura 21).



Figura 21 Autoclau

Aquest experiment es va realitzar un total de 3 vegades, per tal de tenir **3 rèpliques** de l'assaig. L'aigua utilitzada per cada rèplica era recollida del terrat, decantada una hora i llavors dividida en dues quantitats. La primera s'utilitzaria per alimentar les piles aquell dia, la segona es guardaria a la nevera i s'autoclavaria el següent dia per tal de poder dur a terme la segona part de l'experiment, que és alimentar les piles amb l'aigua autoclavada per poder observar les possibles diferències esmentades.

Les mostres d'aigua de les piles es van agafar a l'hora 0, 6, 18, 24, després d'alimentar les piles. Amb aquestes mostres es va determinar la variació de DQO total i soluble experimentada a les piles. El procediment analític de la determinació de la DQO es troba en el punt 4.7.2.

Les gràfiques amb els resultats de les diferents rèpliques es poden trobar a l'Annex 1 d'aquest treball. Finalment els comentaris dels resultats d'aquest experiment poden trobar-se en l'apartat de Resultats i discussió (subapartat 5.2).

4.6. Determinació de la component abiòtica de les MFC

4.6.1. Tercer experiment: Avaluació de la producció d'energia elèctrica en les MFC biòtiques i les MFC abiòtiques

Un cop decidit el procediment que es faria servir per tractar l'aigua d'alimentació de les piles, es va procedir amb l'experiment base del treball: avaluar la component biòtica i abiòtica del corrent de les piles.

Per tal de tenir una base sòlida de resultats per extreure'n conclusions coherents, es van realitzar un total de **3 rèpliques** d'aquest experiment. Cada rèplica va tenir un temps de duració aproximat d'una setmana.

El procediment empleat en cada rèplica va ser el següent:

- Neteja de les quatre piles abiòtiques (3-6) amb 1M de NaOH.
- Decantació d' aproximadament 6 litres d'aigua residual durant 1 hora i després autoclau.
- Quan l'aigua autoclavada s'ha refredat fins a una temperatura ambient de 20°C aproximadament, s'alimenten les 6 piles amb 0.85 L d'aigua cadascuna.
- Es prenen mostres a les 0, 3, 6, 24 i 48 hores després d'alimentar per tal d'avaluar la variació de la DQO en el temps.
- D'aquestes mostres se'n filtra la meitat per poder avaluar la DQO Total i Soluble i posteriorment s'acidifiquen per conservar-les durant uns dies.
- Per altra banda, una altra dada d'interès va ser la mesura del voltatge a les piles durant cada període de temps que van durar les rèpliques.

Els resultats de la DQO es poden veure en l'Annex 2 i finalment els comentaris dels resultats d'aquest experiment poden trobar-se en l'apartat de Resultats i discussió (subapartat 5.3).

4.6.2. Quart experiment: Determinació del temps necessari per a l'establiment dels biofilms fins arribar a un estat estacionari de producció elèctrica

Un cop acabada de trobar la component abiòtica i biòtica del corrent a les piles, es va voler experimentar, quin era el temps necessari per que s'establissin de nou els biofilms a les piles

inicialment abiòtiques i el seu comportament estacionari pel que fa a la producció elèctrica. Es va plantejar aquest assaig amb l'objectiu de que les piles acabessin mostrant quantitats de corrent semblants a les de les piles inicialment biòtiques, o si més no, superiors al que venien produint fins ara en els últims experiments. D'aquesta forma es podria dir que s'havia desenvolupat biofilm dins la pila i que aquest estava influint en l'oxidació de la m.o.

Per tenir una idea aproximada del temps que podia durar aquest experiment, es va poder observar d'altres estudis sobre MFC, on l'estabilització del corrent en un valor podia trigar de 3 a 4 setmanes (Chang et al., 2004).

Cal destacar que abans de començar amb la primera ronda d'alimentació de les piles, les abiòtiques van ser netejades un cop més, per tal de posar-les a 0 després de l'últim experiment i per poder determinar exactament el període de temps necessari per el creixement del biofilm.

El procediment setmanal que es va seguir va ser el següent:

- Alimentar les piles 3 cops per setmana amb aigua residual decantada 1 hora. Dilluns, dimecres i divendres (cada 48 hores aproximadament per deixar un cert temps d'actuació i estabilització).
- Presa de mostra de l'aigua d'entrada a temps 0.
- Presa de mostra de les sortides a temps 48 h.
- Anàlisi de la DQO Soluble i Total de les 3 entrades d'aigua setmanals i d'un dels mostres de sortida per conèixer la degradació de DQO.

La duració d'aquest experiment va ser de **3 setmanes**, que era el temps del que disposava i els resultats que es van poder observar es troben al punt de Resultats i discussió (subapartat 5.4).

4.7.Mètodes analítics

4.7.1. Determinació del Àcids Grassos Volàtils (AGV)

A continuació s'explica el mètode analític dels AGV, utilitzat en l'Experiment 1.

El material de laboratori emprat fou:

- Filtres 0.45µm

- Micropipeta i puntes
- Pipeta Pasteur i tetina
- Tubs micro-DQO
- Àcid sulfúric
- Èter isopropílic
- Vòrtex
- Congelador
- Vials cromatografia
- Cromatògraf de gasos “Agilent Technologies 7820A GC System” (Figura 22)



Figura 22 Cromatògraf

Seguidament el procediment seguit per cada mostra d'aigua va ser el següent:

- Es filtra una mica més d'1 mL del sobrenedant de la mostra.
- S'agafa 1 mL de la mostra filtrada i s'aboca en un tub de micro-DQO fent ús de la micropipeta amb les puntes.
- S'afegeix una gota d'àcid sulfúric utilitzant la pipeta Pasterur per baixar el pH fins a 1 i s'agita per tal de que es barregin bé els components.
- S'afegeix 1 mL de èter isopropílic als tubs i es tanquen amb els taps correctament numerats.

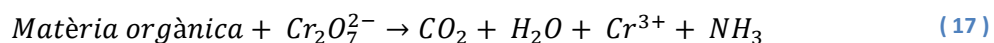
- Es barreja 2 minuts cada tub fent ús del vòrtex.
- Es congelen les mostres durant 24 hores per afavorir la distribució.
- Després d'aquest temps, es procedeix a posar a punt el cromatògraf. Un cop aquest està en funcionament i llest per llançar la seqüència, es continua preparant les mostres congelades el dia anterior per seu anàlisi.
- Després del temps que han de passar al congelador, el contingut dels tubs ha quedat separat en dues fases. Una d'aigua congelada i l'altra, que s'anomena fase orgànica, que és precisament la que hem d'extreure per introduir-la als vials de cromatografia. Aquest pas ha de ser ràpid perquè no es descongeli la primera fase d'aigua.
- Introduïm els vials a la seva posició en el cromatògraf, juntament amb els vials de neteja.
- Es llança la seqüència des de l'ordinador que controla el cromatògraf.

El cromatògraf triga uns 25 minuts aproximadament en donar els resultats de cada mostra.

4.7.2. Determinació de la Demanda Química d'Oxigen (DQO)

Amb la finalitat de determinar les propietats físiques, químiques i biològiques de l'aigua residual i determinar-ne la seva qualitat o el rendiment d'un procés de tractament d'aquesta, s'utilitzen diversos mètodes. El mètode analític que s'explica a continuació serveix per quantificar de forma indirecta la quantitat de matèria orgànica químicament oxidable d'una mostra d'aigua. Es tracta d'un procés més ràpid que el de la DBO i és per aquest motiu que és àmpliament utilitzat.

Aquest procés tracta de determinar tant la matèria orgànica total (DQO Total) com la dissolta en l'aigua (DQO Soluble). El procés es basa en degradar la matèria orgànica mitjançant un oxidant químic (Equació 17) i així establir una relació entre la quantitat de crom consumit en aquesta relació i la quantitat d'oxigen equivalent. L'oxidant més utilitzat per la seva major capacitat oxidant i la seva senzilla preparació és el dicromat potàssic. La reacció que es dona és la següent:



Seguidament s'exposen els diferents aparells i components químics que fan possible que la reacció tingui lloc i es doni en el menor temps possible:

- Oxidant químic: dicromat potàssic
- Interferències amb clorurs: Mercuri per eliminar els clorurs de l'aigua
- Tª elevada: Digestor a 150°C
- Medi àcid: Àcid sulfúric
- Catalitzador: Plata

Aquests tres últims serveixen com a catalitzadors de la reacció ja que l'acceleren per tal de que el mètode sigui més ràpid i viable.

Com ja s'ha comentat les avantatges són la rapidesa de l'assaig (2-3 hores) i la degradació de tots la matèria orgànica. Per altra banda, els inconvenients són la no-reproducció dels processos de degradació, la impossibilitat de fer un estudi cinètic de les reaccions i per últim la generació de subproductes tòxics pel medi ambient.

El material necessari per aquest assaig és el següent:

- Tubs de micro-DQO amb tap de rosca
- Gradeta porta-tubs
- Aigua desionitzada
- Solució digestora de dicromat potàssic
- Solució de sulfat de plata en àcid sulfúric
- Micropipeta i puntes
- Digestor model "Bloc Digest 20 Selecta" (Figura 23)
- Espectrofotòmetre "Lovibond MD 600"

Els passos a seguir són:

- Encendre el digestor i programar-lo a 150°C i 2 hores. Triga uns minuts en arribar a la temperatura desitjada.



Figura 23 Digestor “Bloc Digest 20 Selecta”

- Preparar els tubs necessaris a les gradetes. Es necessiten un total de dos o tres tubs per mostra, per tal de tenir rèpliques de les mesures i comptar amb resultats més fiables. A més també cal preparar 2 o 3 tubs per les mostres blanques que serviran per calibrar l'espectrofotòmetre abans d'iniciar la medició del tubs amb mostra d'aigua residual. Cal preparar també els taps dels tubs marcant-los amb un número identificatiu de la mostra que contindran. Els tubs han d'estar perfectament nets i secs, per no alterar el volum de la mostra.
- S'afegeixen 2.5 mL de la mostra a analitzar i 2.5 mL d'aigua desionitzada en els tubs amb la funció de blancs. Si la mostra conté sòlids, cal que aquesta estigui en agitació mentre se n'extreuen els 2.5 mL amb la micropipeta. Cal assegurar-se de que no queda mostra dins les puntes de la micropipeta per no cometre errors volumètrics. A més també cal purgar les puntes entre mostra i mostra per evitar contaminacions.
- Seguidament s'afegeixen 1.5 mL de la solució digestora i 3.5 mL de la solució d'àcid sulfúric, en aquest ordre.
- Es tanquen correctament els tubs per evitar que els gasos produïts durant la digestió puguin obrir els tubs i s'agiten suaument 3 cops per tal d'homogeneïtzar la mostra (Figura 24).

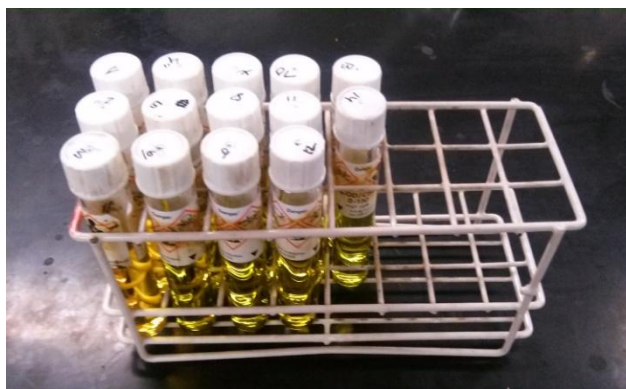


Figura 24 Tubs de micro-DQO preparats

- Si el digestor ha arribat a la temperatura de 150°C , introduir els tubs en el bloc i esperar 2 hores.
- Després del temps establert, retirar els tubs del digestor i deixar refredar a temperatura ambient. Tornar a agitar suaument 3 cops abans de la lectura.

Un cop s'han produït la reacció al complert, es tracta d'avaluar la quantitat de dicromat que queda per reaccionar i relacionar-ho amb la quantitat d'oxigen degradat. Quan el dicromat el combina amb la matèria orgànica passa d'un color ataronjat inicial a un groc més pàl·lid (Figura 25). Per tal de quantificar aquest fet existeixen diversos mètodes però el que s'utilitza en aquest cas és el colorimètric que utilitza l'espectrofotometria.

Aquesta tècnica està basada en l'absorbància de llum d'una mostra. L'espectrofotòmetre (Figura 26) emet una ona de llum d'intensitat coneguda i seguidament avalua la quantitat que arriba a l'altre extrem de la mostra. Quanta més llum passi d'un costat a l'altre de la mostra, menys m.o. hi havia en aquella mostra. Aquest fet suposa que l'absorbància és proporcional a la concentració d'oxigen (Llei de Beer-Lambert) i gràcies a això es pot fer una regressió que ens permetrà conèixer la concentració en funció de l'absorbància. La recta de calibrat s'elabora prèviament i a continuació es pot utilitzar cada cop que es fa la DQO.

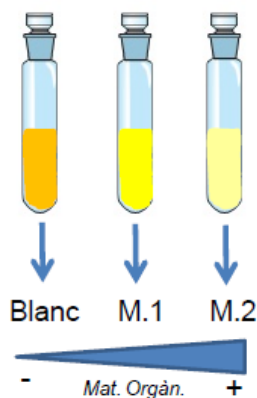


Figura 25 Esquema de la configuració final dels tubs de DQO després de reaccionar

Seguint amb els passos a seguir:

- Per la lectura, encendre l'espectrofotòmetre i buscar el blanc que doni una lectura inferior de l'absorbància per ajustar-lo com a zero.
- Llegir i anotar el valor més baix de lectura de cada rèplica de les mostres. L'espectrofotòmetre utilitzat ja conté la recta de calibrat en el sistema i ens mostra directament en pantalla els mg O₂/L de DQO. Si no fos així la conversió es faria de la següent forma (Equació 18):

$$DQO \left(mg \frac{O_2}{L} \right) = \left[\frac{(ABS_{600})_{muestra}}{m} \right] \left(\frac{mg}{L} \right) \cdot \frac{V_M(mL)}{V_{aliquota}(mL)} \quad (18)$$

On "ABS₆₀₀" és la lectura de l'absorbància a 600 nm de longitud d'ona, "m" és el pendent de la recta de calibrat, V_M és el volum d'aforament del matràs utilitzat si la mostra s'ha diluït i V_{aliquota} és el volum de mostra pres per ser diluït.



Figura 26 Espectrofotòmetre

4.7.3. Determinació dels paràmetres elèctrics

Com s'ha comentat anteriorment, gràcies al "Data logger", som capaços d'emmagatzemar les **diferències de potencial (mV)** de totes sis piles cada 5 minuts per el seu posterior tractament i anàlisi.

El primer pas va estar calcular la **intensitat elèctrica (mA)** que circula pel circuit. Per fer-ho es va aplicar la Llei d'Ohm $I=V/R$, sabent que la resistència que s'havia imposat a cada circuit era de $220\ \Omega$.

Seguidament, es va voler calcular la integral de la intensitat elèctrica per conèixer el **corrent elèctric total** que circula en el període que dura cada experiment per poder tenir una idea de la producció obtinguda. Aquest pas es va dur a terme fent ús de la Regla del Trapezi, que consisteix en fer la mitja entre dues mesures de la intensitat consecutives (A) i multiplicar per el temps entre les dues mesures (s). Finalment es fa el sumatori per tot el període en que s'estén l'experiment en concret i s'obté el corrent elèctric total.

En alguns casos també resulta d'importància el càlcul del valor **màxim** del voltatge, la **mitjana** o la **desviació estàndard**. Tot això tenint en compte que el valor màxim pot no ser

representatiu del funcionament de les piles, ja que els voltatges presenten salts molt bruscos en el moment de les preses de mostres.

Pel que fa al valor al que tendeix el **voltatge al final** del experiment, s'aproxima visualment. S'ha de tenir en compte que aquest valor és força variable ja que de vegades les piles deixen de produir electricitat en un moment de l'experiment degut a una mala connexió del càtode o a un excés d'aigua a la pila, etc.

5. RESULTATS I DISCUSIÓ

5.1. Primer experiment: Avaluació de la producció de AGV en les MFC biòtiques i les MFC abiòtiques

Pel que fa a aquest primer experiment, es va realitzar del 7/03/16 al 11/03/16 i els resultats van ser **negatius** (Taula 2) pel que fa a la presència d'AGV en totes les mostres i totes les piles.

Pila	Hora 12	Hora 18	Hora 36	Hora 60
1	AGV→NO	AGV→NO	AGV→NO	AGV→NO
2	AGV→NO	AGV→NO	AGV→NO	AGV→NO
3	AGV→NO	AGV→NO	AGV→NO	AGV→NO
4	AGV→NO	AGV→NO	AGV→NO	AGV→NO
5	AGV→NO	AGV→NO	AGV→NO	AGV→NO
6	AGV→NO	AGV→NO	AGV→NO	AGV→NO

Taula 2 Resultats AGV

Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem, Pila 3-abiòtica material grava, Pila 4-idem, Pila 5-abiòtica material grafit, Pila 6-idem

Un dels motius pels quals probablement no es van poder observar AGV en ninguna de les mostres, és degut a que, en un procés equilibrat de degradació, les bacteries metanogèniques consumeixen els productes de les etapes anteriors al mateix ritme que aquests es generen. Per aquest motiu, els AGV són consumits abans no els puguem observar amb els anàlisis. Només quan es produeix una pertorbació de temperatura, sobrecàrrega orgànica o d'altres alteracions, és quan hi ha acumulacions d'AGV, especialment propiònic i butíric (de la Rubia, Pérez, Romero, & Sales, n.d.).

Una altra dada d'interès va ser la mesura del voltatge a les piles durant aquest període de temps que va durar l'experiment (Figura 27). Es va poder observar com les piles abiòtiques mostraven **corrents força inferiors** i menys significatius que no pas les biòtiques. Això és degut a la presència de **microorganismes dins les piles biòtiques** (al biofilm), que òbviament no trobem en les piles abiòtiques prèviament esterilitzades. Aquests microorganismes degraden la matèria orgànica de l'aigua d'entrada i generen la circulació d'electrons pel circuit extern. En el següent gràfic podem observar aquestes diferències de les que parlem:

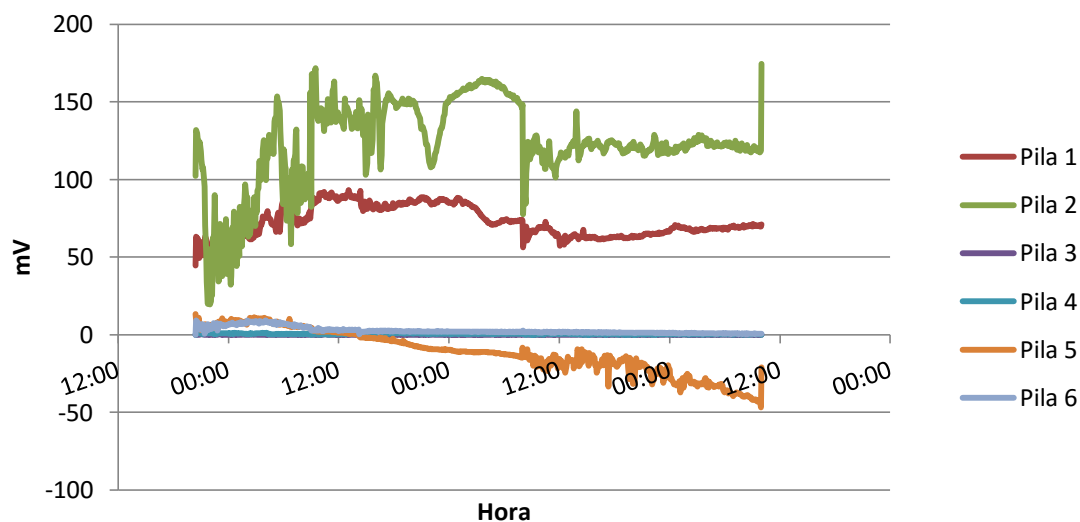


Figura 27 Dades elèctriques Experiment 1

Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem, Pila 3-abiotica material grava, Pila 4-idem, Pila 5-abiotica material grafit, Pila 6-idem

5.2. Segon experiment: Avaluació de l'efecte de l'autoclau en l'eliminació de DQO i la producció d'energia elèctrica de les MFC biòtiques

A continuació es presenten dos exemples dels resultats obtinguts en els experiments fets del 30/03/16 al 9/04/16. Es mostren un dels resultats de la DQO Total (Figura 28) i un de la Soluble (Figura 29), i s'exposen els resultats que s'han pogut obtenir:

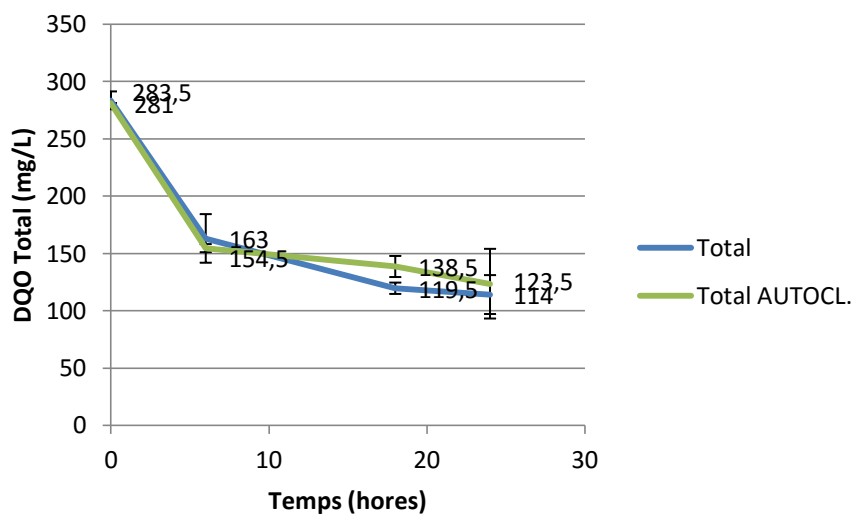


Figura 28 DQO Total Pila 2 (biològica material grava) Rèplica 1 Experiment 2

Primerament, el que es va poder observar amb la DQO Total va ser una disminució en el temps lleugerament més acusada en el cas de l'aigua no autoclavada. Aquest fet sembla raonable donat que en els experiments amb aigua no autoclavada hi ha una major quantitat de microorganismes intervenint i degradant la matèria orgànica.

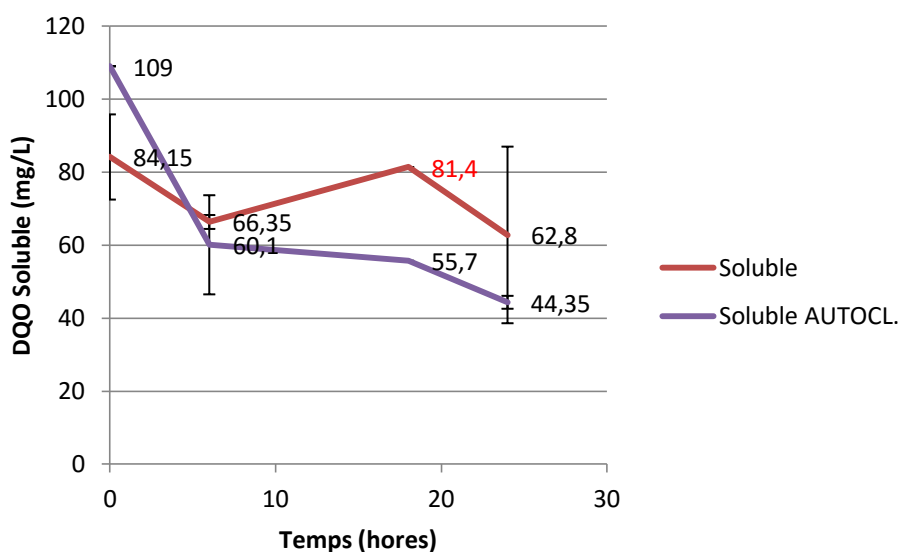


Figura 29 DQO Soluble Pila 1 (biològica material grava) Rèplica 2 Experiment 2

Per altra banda, pel que fa a la DQO Soluble, es va trobar més variabilitat en els resultats, com es pot veure en el tercer punt de la figura 27 per la DQO Soluble de l'aigua sense autoclavar. Aquest punt no té sentit, ja que la DQO no pot augmentar en el temps. Es pot veure que la DQO soluble de l'aigua d'entrada és major en el cas de l'aigua autoclavada, i això es deu a que en el procés d'autoclau de l'aigua es produeix una **solubilització de la m.o.**

Cal destacar sobretot una reducció de la m.o. en les primeres 6 hores d'experiment, degut a la degradació d'aquesta i també a que les piles funcionen com a **filtres** i part de la matèria queda retinguda entre els elements de grava i grafit de l'elèctrode.

El més important a destacar és que el ritme de reducció de la DQO és molt semblant en els dos tipus d'aigua, i que els valors de DQO assolits al final dels experiments no difereixen significativament entre la normal i l'autoclavada. Pel que fa a la DQO Soluble el valor final es situava al voltant de 50 mg/L en les diferents rèpliques.

Per altra banda, es va enregistrar el corrent produït per les piles per analitzar també l'efecte de l'autoclau en aquest i els resultats van ser els següents.

A continuació podem veure un exemple de corrent generat durant una de les rèpliques que es van fer d'aquest experiment (Figura 30). La resta es troben a l'Annex 1.

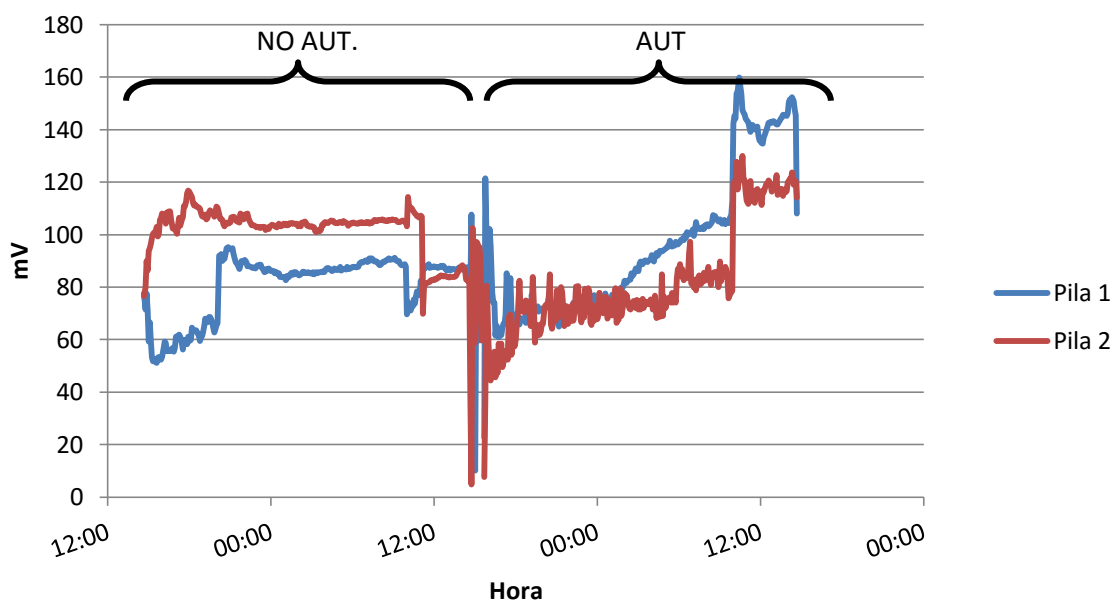


Figura 30 Dades elèctriques Rèplica 2 Experiment 2

Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem

El corrent que veiem a la Figura 30 correspon des de les 15:00h del dia 6/04 fins les 15:00h del 7/04 al corrent generat a les piles biòtiques quan van ser alimentades amb aigua residual sense autoclavar. Seguidament, de les 15:00h del 7/04 a les 15:00h del 8/04, el que observem és el corrent produït en aquestes mateixes piles tenint en compte que l'aigua d'entrada ha estat autoclavada.

Com podem observar, les dues piles produeixen unes gràfiques que es mantenen en valors de voltatges força semblants. Cal destacar alguns pics en el voltatge deguts a moments de presa de mostra d'aigua de les piles, quan el nivell de l'aigua a la pila varia lleugerament per uns instants. Aquesta variació del nivell de l'aigua, tot i ser momentània, altera de vegades força la tendència del corrent. Aquests valors en pic no solen ser, per tant, representatius de les reaccions que tenen lloc a la pila. Pel que fa a la baixada que experimenten les corbes al mig del gràfic, aquest moment es deu al moment de canvi d'aigües a les piles i per tant no suposa valors representatius del voltatge.

Per tal de fer observacions més senzillament es va fer un tractament de les dades elèctriques segons s'explica en el punt 4.7.3 per poder obtenir les integrals del corrent i així tenir una idea de la quantitat de corrent produïda per cada pila en cada etapa.

Seguidament es van obtenir tant el valor màxim, promig i final dels voltatges en cada pila i etapa i també la integral sota la corba de corrent de cada pila i etapa. Finalment es va representar agafant valors mitjos per tal de poder tenir una idea de les magnituds.

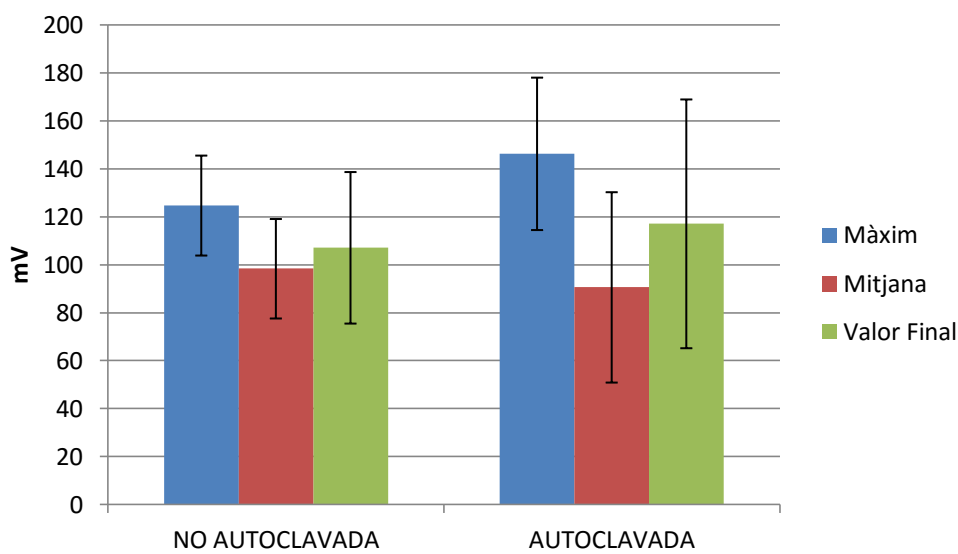


Figura 31 Comparació dades elèctriques aigua no autoclavada i autoclavada

Es poden veure les escasses diferències en la Figura 31 i en la Taula 3; però a més, els valors obtinguts per l'aigua autoclavada i la no autoclavada no presenten diferències estadístiques significatives per cap dels paràmetres considerats ($p_{\text{valor}}=0.195$, $p_{\text{valor}}=0.679$, $p_{\text{valor}}=0.938$, $p_{\text{valor}}=0.695$ per al voltatge màxim, la mitjana, la integral del corrent i el valor final del voltatge respectivament).

Cal destacar que el paràmetre més important del gràfic és el valor mig del voltatge a la pila durant l'experiment, ja que tant el valor màxim com el final de vegades queden influenciats per moments de presa de mostra, com hem comentat anteriorment. Per tant, el més representatiu seria comparar els valors mitjos del voltatge que són 98 mV per l'aigua no autoclavada i 91 mV per l'autoclavada.

INTEGRAL	No autoclavada	Autoclavada
Pila 1	39 C	42 C
Pila 2	40 C	36 C

Taula 3 Comparació de la integral de corrent generat amb aigua no autoclavada i autoclavada

Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem

Per altra banda, hem comparat les integrals del corrent (Taula 3) i les conclusions són les mateixes que amb els altres paràmetres. Els valors són pràcticament iguals i podem dir per tant, que la producció elèctrica de les MFC biòtiques es equiparable quan s'alimenten amb aigua residual autoclavada i amb aigua residual normal, ja que la component biòtica de l'aigua no afecta en gran mesura. Això ens porta a la conclusió de que si aquest raonament funciona per les piles biòtiques també ha de funcionar per les abiòtiques, on la component biòtica no té cap rellevància per definició.

Finalment, podem concloure que autoclavar l'aigua d'entrada a les piles abiòtiques és un **bon procediment** que ens permetrà no introduir microorganismes en el nostre sistema abiòtic per poder observar la component abiòtica del corrent a la pila.

5.3. Tercer experiment: Avaluació de la producció d'energia elèctrica en les MFC biòtiques i les MFC abiòtiques

Aquest experiment es va realitzar entre els dies 20/04/16 i 13/05/16.

Com a conclusions podem veure una **retenció física** molt important durant les primeres 6 hores. Això es pot observar en les gràfiques de la DQO Total (Figura 32), on veiem una baixada d'aquesta molt brusca en les primeres hores des de l'alimentació de la pila. S'ha de tenir en compte que els aiguamolls construïts funcionen també a la pràctica com a filtres, com es comenta en el punt 3.2.3 del treball on s'expliquen els mecanismes d'eliminació de contaminants. En aquestes mateixes gràfiques podem percebre un major ritme d'eliminació de DQO Total en les piles biòtiques, com era d'esperar, ja que és realment on s'està degradant la m.o. present a l'aigua.

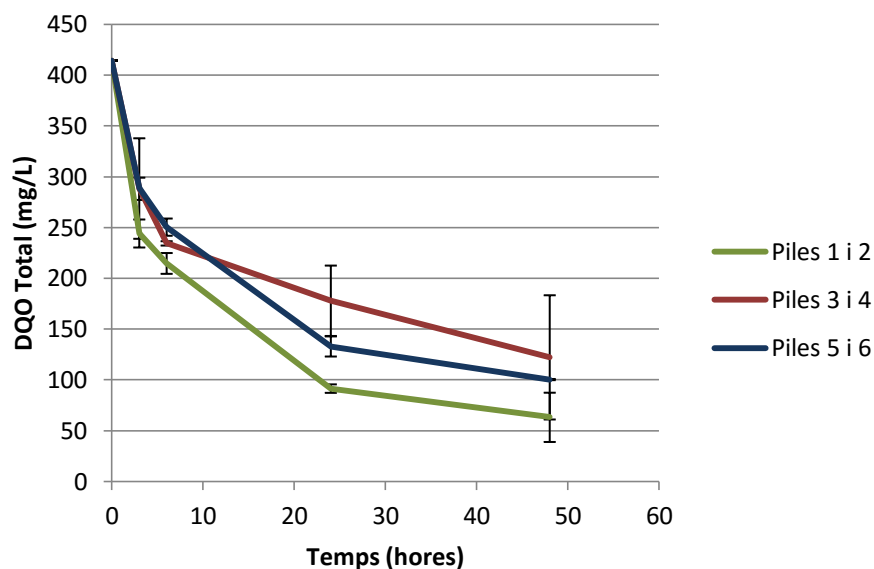


Figura 32 DQO Total Rèplica 3 Experiment 3

Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem, Pila 3-abiòtica material grava, Pila 4-idem, Pila 5-abiòtica material grafit, Pila 6-idem

Per altra banda podem veure que la DQO Soluble (Figura 33) també presenta una gran disminució durant les primeres hores. Això podria estar degut a l'**adsorbància**. A més, cal destacar que cada cop que es netegen les piles es “reactiva” el grafit i la grava que conforma els elèctrodes de l'ànode i fa que es recuperi la capacitat d'adsorbir matèria.

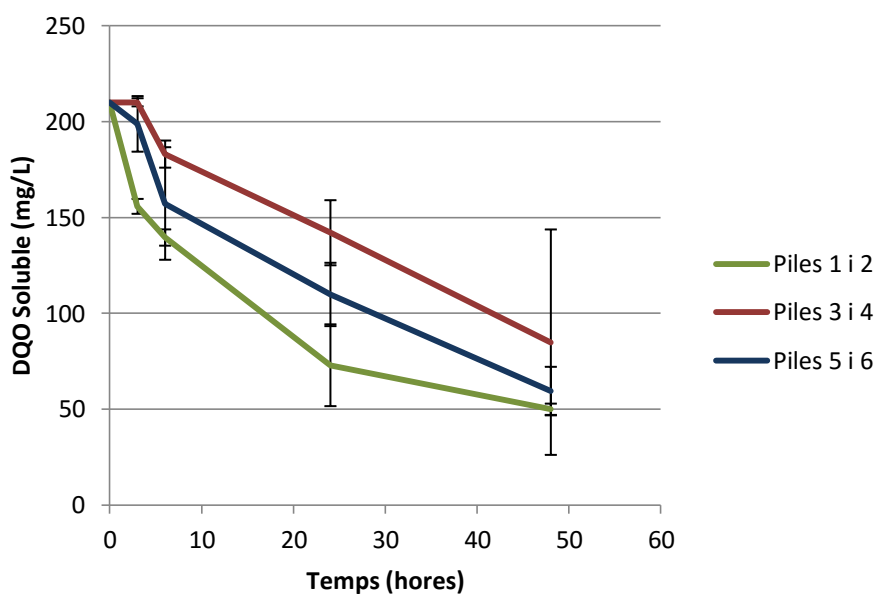


Figura 33 DQO Soluble Rèplica 3 Experiment 3

Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem, Pila 3-abiòtica material grava, Pila 4-idem, Pila 5-abiòtica material grafit, Pila 6-idem

Pel que fa a les **dades elèctriques**, se'ls va fer un tractament com en els experiments anteriors i el resultat va ser el següent:

Rèplica 1

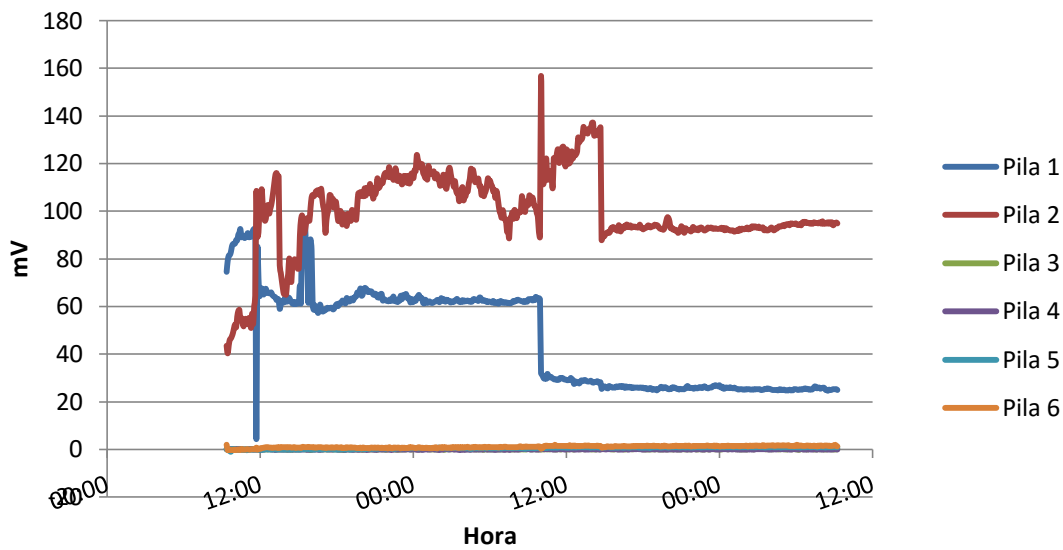


Figura 34 Dades elèctriques Rèplica 1 Experiment 3
 Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem, Pila 3-abiotica material grava, Pila 4-idem, Pila 5-abiotica material grafit, Pila 6-idem

Piles 1 i 2		
Màxim	126.95	mV
Mitjana	73.20	mV
Integral corrent	57.46	C

Piles 3 i 4			% respecte biòtiques
Màxim	0.42	mV	0.33
Mitjana	0.08	mV	0.11
Integral corrent	0.06	C	0.11

Piles 5 i 6			% respecte biòtiques
Màxim	1.61	mV	1.27
Mitjana	0.91	mV	1.24
Integral corrent	0.71	C	1.24

Figura 35 Característiques elèctriques mitjanes de cada grup de piles Rèplica 1 Experiment 3
 Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem, Pila 3-abiotica material grava, Pila 4-idem, Pila 5-abiotica material grafit, Pila 6-idem

Rèplica 2

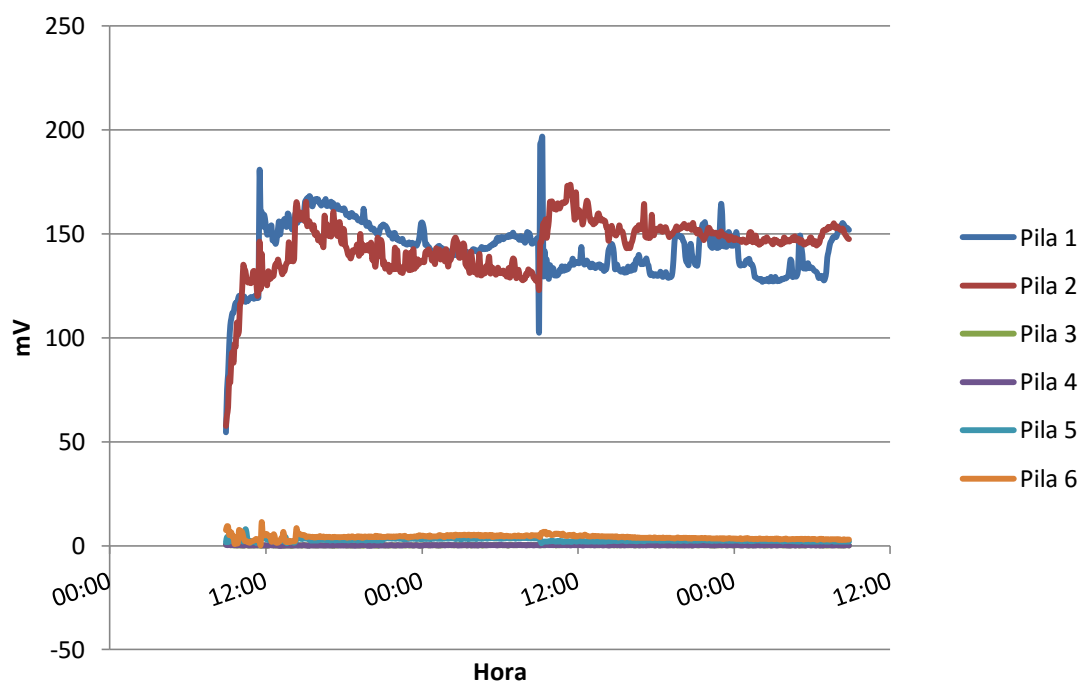


Figura 36 Dades elèctriques Rèplica 2 Experiment 3

Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem, Pila 3-abiotica material grava, Pila 4-idem, Pila 5-abiotica material grafit, Pila 6-idem

Piles 1 i 2		
Màxim	185	mV
Mitjana	143.02	mV
Integral corrent	112.20	C

Piles 3 i 4			% respecte biòtiques
Màxim	0.59	mV	0.32
Mitjana	0.14	mV	0.10
Integral corrent	0.11	C	0.10

Piles 5 i 6			% respecte biòtiques
Màxim	9.56	mV	5.17
Mitjana	3.39	mV	2.37
Integral corrent	2.66	C	2.37

Figura 37 Característiques elèctriques mitjanes de cada grup de piles Rèplica 2 Experiment 3

Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem, Pila 3-abiotica material grava, Pila 4-idem, Pila 5-abiotica material grafit, Pila 6-idem

Rèplica 3

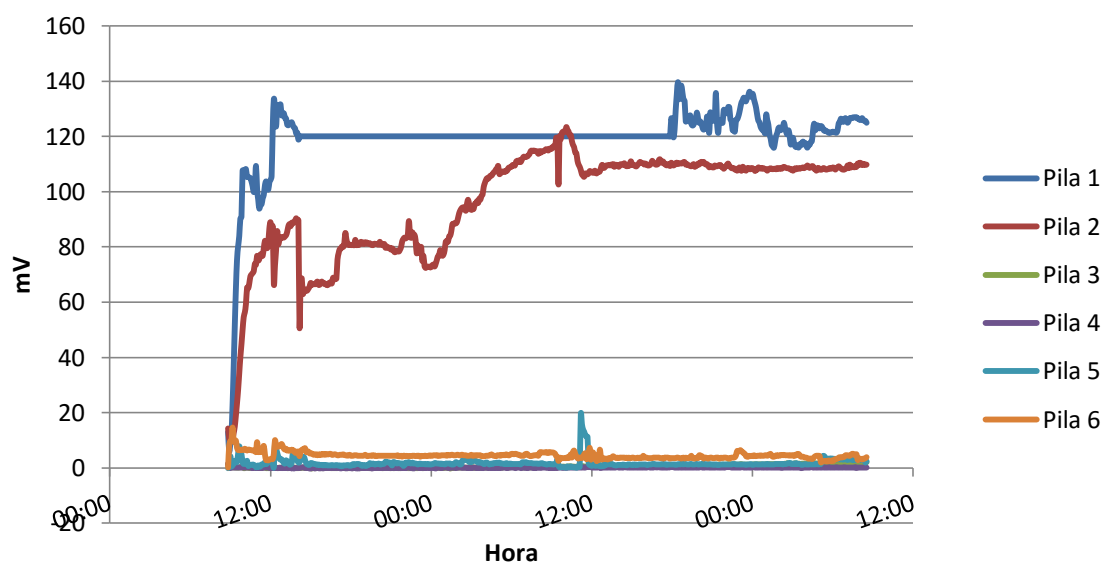


Figura 38 Dades elèctriques Rèplica 3 Experiment 3

Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem, Pila 3-abiotica material grava, Pila 4-idem, Pila 5-abiotica material grafit, Pila 6-idem

Piles 1 i 2		
Màxim	131.5	mV
Mitjana	107.80	mV
Integral corrent	84.22	C

Piles 3 i 4			% respecte biòtiques
Màxim	1.78	mV	1.35
Mitjana	0.38	mV	0.35
Integral corrent	0.29	C	0.35

Piles 5 i 6			% respecte biòtiques
Màxim	17.01	mV	12.93
Mitjana	3.11	mV	2.88
Integral corrent	2.43	C	2.88

Figura 39 Característiques elèctriques mitjanes de cada grup de piles Rèplica 3 Experiment 3

Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem, Pila 3-abiotica material grava, Pila 4-idem, Pila 5-abiotica material grafit, Pila 6-idem

Com a conclusions d'aquest experiment tenim que les piles 3-6, tot i presentar una disminució de la DQO Total i Soluble com s'ha pogut observar, resulten ser **electroquímicament abiòtiques o abiòtiques des d'un punt de vista de l'electrogenia**, ja que la seva producció de corrent es veu totalment afectada per la inexistència de biofilm i microorganismes al seu interior. Podríem confirmar doncs, que la activitat biològica que pugui haver dins les piles anomenades abiòtiques no es electrogènica, ja que no produeix corrent. Sabem que, d'haver degradació biològica, aquesta generaria corrent en el circuit extern de les MFC, i no és el cas. Podem observar que la producció elèctrica és pràcticament nul·la en les piles abiòtiques (3-6) en comparació amb el que produeixen les dues piles biòtiques (1 i 2). En concret s'ha vist que tant les piles abiòtiques de grava com les de grafit no arriben al 0.5% i 3%, respectivament, de la producció de les biòtiques quan fem la integral del corrent (en Coulombs C).

Podríem concloure doncs, que la component abiòtica del corrent en una MFC és molt poc significativa i que per tant, les MFC són molt **bones eines bioindicadores** del procés de degradació de la m.o.

Com a observació, es mostra a continuació una imatge (Figura 40) dels filtres utilitzats per filtrar les mostres d'aigua de les piles. En la imatge es pot observar la diferència en el color de la matèria continguda en les diferents mostres, veient uns components més foscos en les piles biòtiques on s'estan duent a terme les reaccions anaeròbiques i més clars en les abiòtiques.



Figura 40 Filtres utilitzats per filtrar les mostres d'aigua de les piles.
Esquerra: piles biòtiques. Dreta: piles abiòtiques.

5.4. Quart experiment: Determinació del temps necessari per a l'establiment dels biofilms fins arribar a un estat estacionari de producció elèctrica

En aquest assaig que es va dur a terme entre els dies 23/05/16 i 10/06/16, podem concloure diferents idees. Primerament ens podem centrar en l'anàlisi de les **dades elèctriques**, com en els altres experiments, prèviament tractades per obtenir la màxima informació possible.

Pel que fa a l'evolució dels voltatges emmagatzemats amb el Data Logger, podem veure certa evolució de les piles 3-6 durant les 3 setmanes d'alimentació. Sobretot hem de destacar l'augment de l'activitat, curiosament, en dues piles, una de cada tipus d'elèctrode (grafit i grava). Aquestes piles que han mostrat l'increment del voltatge durant els dies han estat la pila 4 de grava i la 6 de grafit.

Entrant en detall, com podem veure a les Figures 41, 42 i 43, aquestes dues MFC han mostrat increments de voltatge arribant als nivells de les inicialment biòtiques en alguns punts màxims. També es pot percebre certs increments després de l'alimentació i decreixements que poden significar un esgotament de la matèria soluble per degradar. Aquest fenomen s'observa més clarament en la Pila 6.

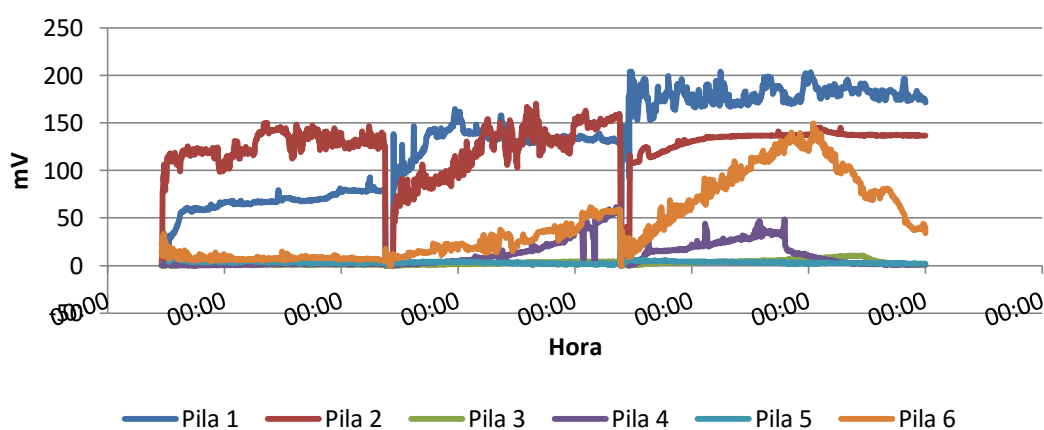


Figura 41 Dades elèctriques Setmana 1 Experiment 4

Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem, Pila 3-abiotica material grava, Pila 4-idem, Pila 5-abiotica material grafit, Pila 6-idem

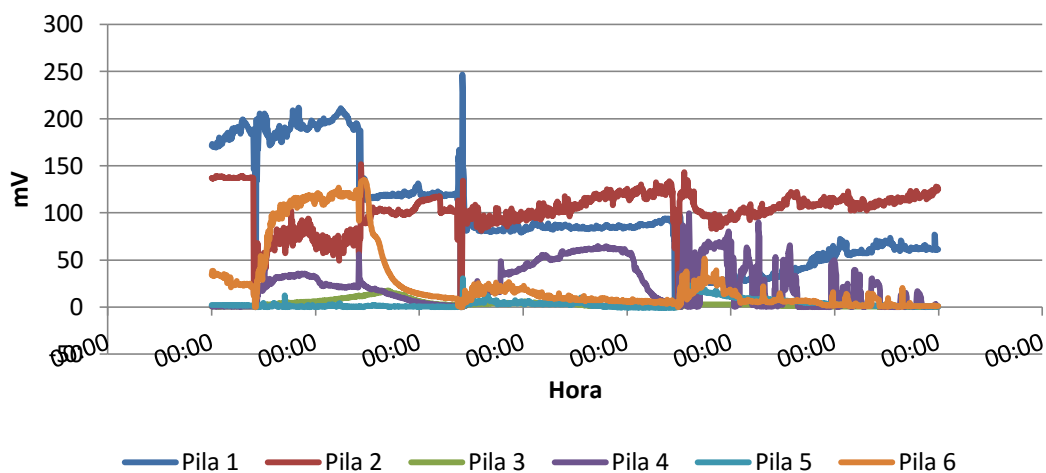


Figura 42 Dades elèctriques Setmana 2 Experiment 4
Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem, Pila 3-abiòtica material grava, Pila 4-idem, Pila 5-abiòtica material grafit, Pila 6-idem

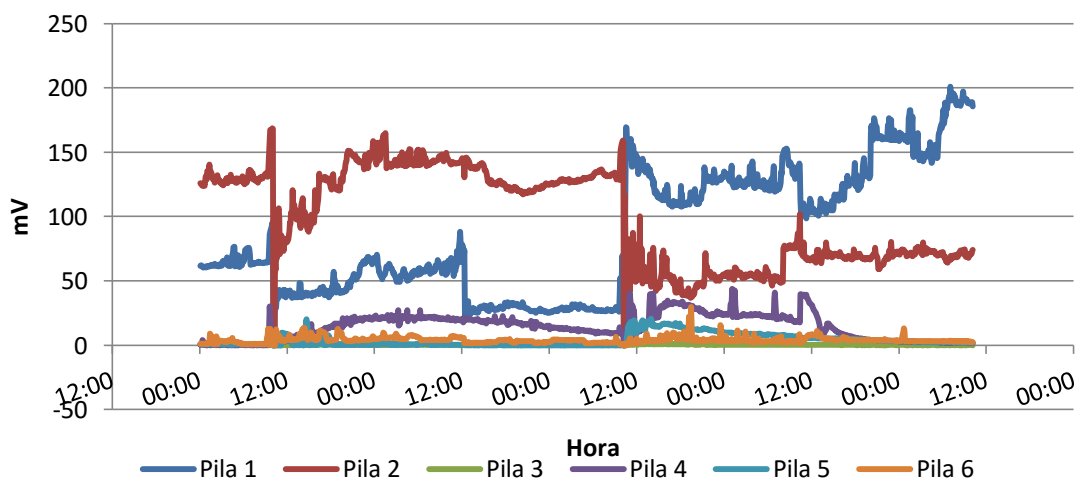


Figura 43 Dades elèctriques Setmana 3 Experiment 4
Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem, Pila 3-abiòtica material grava, Pila 4-idem, Pila 5-abiòtica material grafit, Pila 6-idem

Per altra banda, es poden veure baixades brusques del corrent degudes a instants de presa de mostra o realimentació de les piles.

Després de fer un tractament de les dades els resultats obtinguts pel que fa a la integral del corrent són els següents:

Pila 1			Pila 2		
Màxim	246.7	mV	Màxim	170.4	mV
Mitjana	106.3	mV	Mitjana	110	mV
Desv. Est.	55	mV	Desv. Est.	29.4	mV
Integral corrent	750.4	C	Integral corrent	776.2	C

Pila 3			Pila 4		
Màxim	17.59	mV	Màxim	99.5	mV
Mitjana	2.4	mV	Mitjana	16.6	mV
Desv. Est.	3	mV	Desv. Est.	17.7	mV
Integral corrent	16.8	C	Integral corrent	117.2	C

Pila 5			Pila 6		
Màxim	30.3	mV	Màxim	149.7	mV
Mitjana	3.5	mV	Mitjana	27.5	mV
Desv. Est.	3.8	mV	Desv. Est.	36.5	mV
Integral corrent	24.7	C	Integral corrent	194.4	C

Taula 4 Característiques elèctriques finals

Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem, Pila 3-abiòtica material grava, Pila 4-idem, Pila 5-abiòtica material grafit, Pila 6-idem

El que hem comentat queda de rellevància en la Taula 4 també. Veiem que les piles 1 i 2 representen bones rèpliques entre elles ja que tenen un voltatge mig i un corrent molt semblant. Podem dir doncs, que el biofilm present és pràcticament d'igual quantitat.

Pel que fa a les piles 3-6, inicialment electroquímicament abiòtiques, veiem que s'han desenvolupat de diferent forma cadascuna, mostrant un corrent superior en el cas de la Pila 6 i la 4, en aquest ordre, i després les altres dues. Aquestes diferències es poden observar tant en la integral del corrent, com en el voltatge mig, que són els dos principals paràmetres d'importància.

Finalment veiem que amb les piles inicialment abiòtiques no hem pogut arribar a una producció igual ni tant constant com en les biòtiques, però hem pogut veure una evolució favorable que ens fa pensar que és qüestió de temps que es desenvolupi tot el biofilm necessari per arribar al nivell de les Piles 1 i 2.

Per altra banda, s'han volgut analitzar les diferències d'eliminació de DQO de les diferents piles. Pel que fa a l'alimentació, tot i seguir sempre el mateix procediment de decantació de l'aigua etc., la matèria orgànica present canvia segons el dia: però podem observar que l'aigua

d'entrada a les piles solia presentar una DQO Total de al voltant de 200 i 350 mg/L i una DQO Soluble de 50-160 mg/L.

Pel que fa als resultats de l'anàlisi 48 hores després de la primera alimentació, podem observar un cert canvi de les piles 1 i 2 respecte la resta, en l'evolució tant de la DQO Total com de la Soluble (Taula 5 i Figures 44 i 45). Es pot dir que totes les piles van mostrar part de la eliminació de DQO per processos de retenció física o adsorció, com en altres experiments s'ha mencionat. Però apart, les piles biòtiques van mostrar una certa capacitat extra de degradació de la m.o. ja que tant en el cas de la DQO Total com en la Soluble, l'eliminació d'aquesta va ser superior. Això es pot deure a que en les piles inicialment abiòtiques no s'havia format biofilm encara i per això no presentaven aquesta capacitat extra encara.

	DQO Total (mg/L)	% reducció		DQO Soluble (mg/L)	% reducció
Piles 1-2	44.3	78	Piles 1-2	31.8	74
Piles 3-6	75.6	63	Piles 3-6	54.1	56

Taula 5 DQO a l'hora 48 Primera setmana

Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem, Pila 3-abiòtica material grava, Pila 4-idem, Pila 5-abiòtica material grafit, Pila 6-idem

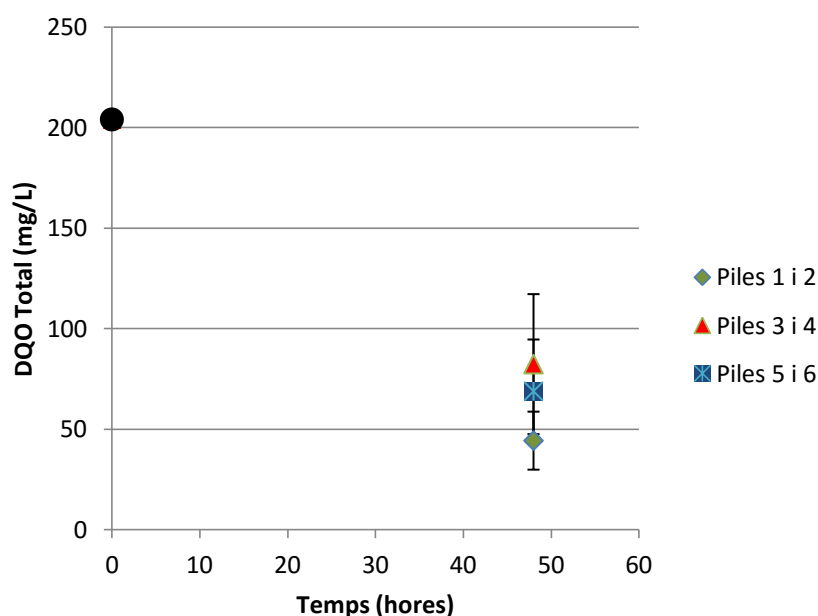


Figura 44 DQO Total 48 h Primera setmana

Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem, Pila 3-abiòtica material grava, Pila 4-idem, Pila 5-abiòtica material grafit, Pila 6-idem

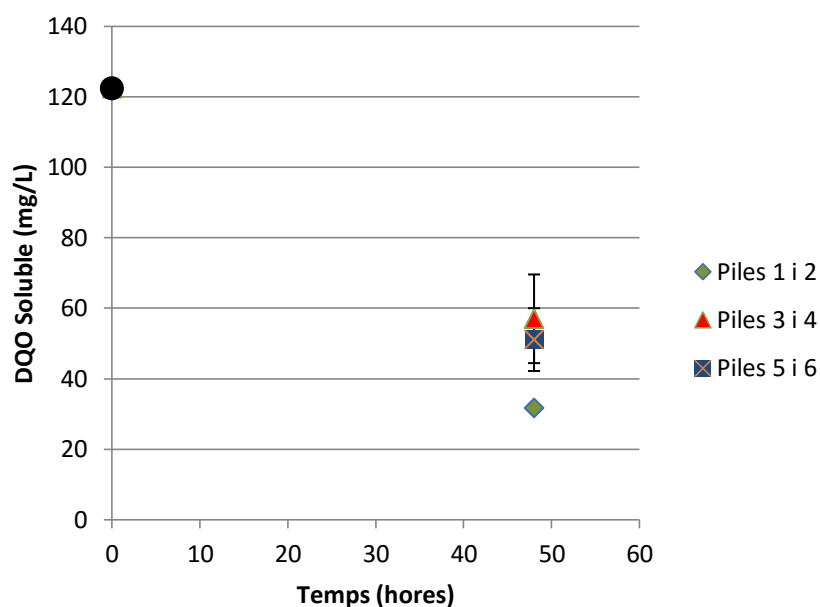


Figura 45 DQO Soluble 48 h Primera setmana

Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem, Pila 3-abiòtica material grava, Pila 4-idem, Pila 5-abiòtica material grafit, Pila 6-idem

En canvi, quan es va voler analitzar el mateix una setmana més tard, els resultats van ser diferents (Taula 6 i Figures 46 i 47), mostrant una degradació molt semblant en totes les piles, resultats que ens poden portar a pensar a que totes les piles comencen a comportar-se com a biòtiques i que l'experiment està assolint mica en mica els objectius plantejats.

	DQO Total (mg/L)	% reducció		DQO Soluble (mg/L)	% reducció
Piles 1-2	95.8	73	Piles 1-2	97.5	34
Piles 3-6	97.4	73	Piles 3-6	93.1	37

Taula 6 DQO a l'hora 48 Segona setmana

Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem, Pila 3-abiòtica material grava, Pila 4-idem, Pila 5-abiòtica material grafit, Pila 6-idem

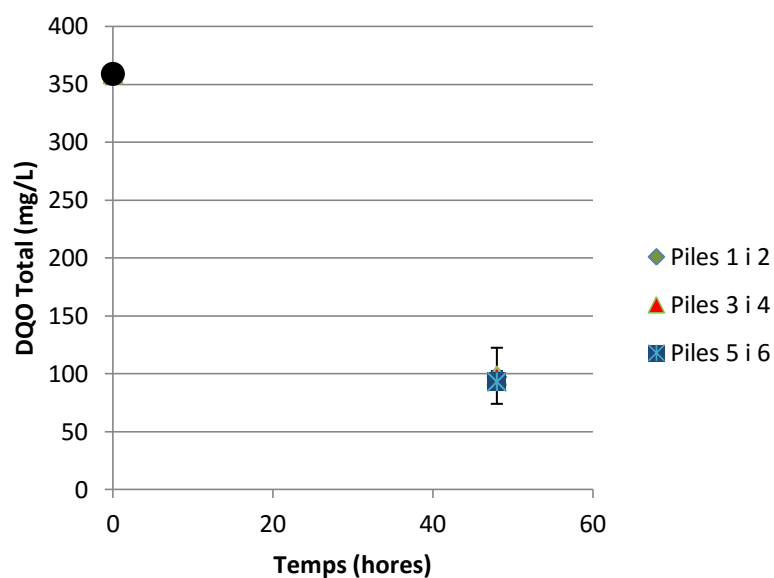


Figura 46 DQO Total 48 h Segona setmana

Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem, Pila 3-abiotica material grava, Pila 4-idem, Pila 5-abiotica material grafit, Pila 6-idem

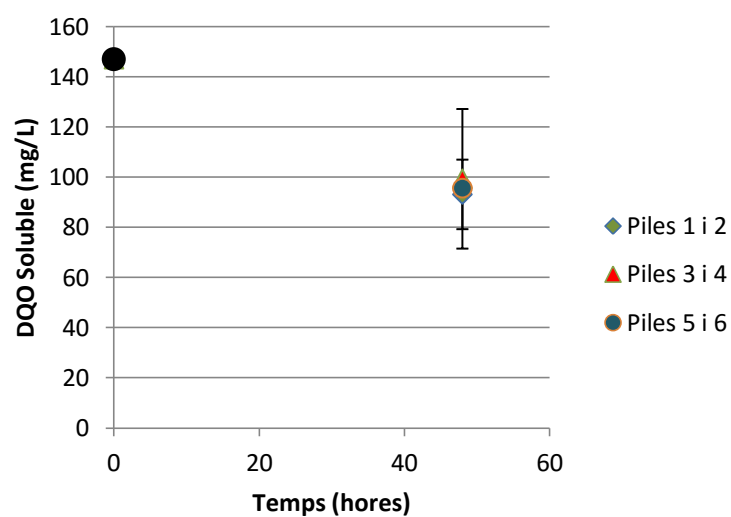


Figura 47 DQO Soluble 48 h Segona setmana

Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem, Pila 3-abiotica material grava, Pila 4-idem, Pila 5-abiotica material grafit, Pila 6-idem

Finalment, es va reproduir el procediment una tercera setmana i els resultats van ser similars als obtinguts la segona setmana. Per més detall es poden consultar les gràfiques de la tercera setmana a l'Annex 3.

6. CONCLUSIONS

Per acabar, en aquest últim apartat s'expliquen les conclusions a les que s'ha pogut arribar després del transcurs del treball. A continuació s'exposen els raonaments corresponents a cada objectiu marcat en un principi:

- *Objectiu 1: Determinació del paràmetre adequat per a la quantificació de la degradació biològica de la matèria orgànica.*

Tal i com s'ha vist en l'Experiment 1, els AGV no van resultar bons indicadors de degradació de matèria orgànica, ja que no apareixien en els anàlisis degut al seu ràpid consum.

Per altra banda, es va avaluar l'anàlisi de la DQO Total i Soluble i, tot i veure disminucions per retenció i adsorció en les piles biòtiques i abiòtiques, es van veure disminucions de m.o. superiors en les piles biòtiques en general. Aquest fet indica que la DQO constitueix un bon indicador per avaluar la disminució de la matèria orgànica en el temps, i per tant l'activitat biològica a l'interior dels sistemes.

- *Objectiu 2: Establiment del procediment a seguir adequat per garantir ambients abiòtics a l'interior sistemes.*

El procediment òptim per a poder garantir ambients abiòtics a l'interior de les PCM va resultar ser, netejar-les amb NaOH (1M) abans de l'inici de cada experiment. Per altra banda, per tal d'alimentar les piles amb aigua residual sense microorganismes per no alterar els sistemes abiòtics, calia, també abans de l'inici de cada experiment, autoclavar l'aigua residual captada de la xarxa unitària.

- *Objectiu 3: Determinació de la component abiòtica del corrent elèctric generat a les MFC.*

Pel que fa a l'objectiu fonamental del treball, es va poder observar que en ambients abiòtics i lliures de microorganismes, el corrent que es podia observar a la pila era despreciable comparat amb el de les piles biòtiques amb biofilm. La component del corrent en les piles abiòtiques només arribà a ser del 0.5% de les biòtiques en el cas de les piles de grava (Piles 3 i 4) i del 3% en el cas de les piles de grafit (Piles 5 i 6).

Per tant, podem afirmar que la component abiòtica del corrent, al ser despreciable, no altera la capacitat de les MFC amb presència de biofilm en tant que bioindicadors del procés de degradació de la m.o. i per tant podrien ser implementats en sistemes com els d'aiguamolls construïts.

- *Objectiu 4: Determinació del temps necessari per a l'establiment dels biofilms fins arribar a un estat estacionari de producció elèctrica.*

Finalment, en l'últim assaig (Experiment 4) s'ha pogut apreciar un increment del corrent en les piles al cap del temps de ser alimentades amb aigua residual normal. El voltatge d'alguna pila ha arribat a ser, en alguns punts màxims, igual al de les piles biòtiques. I tot i que no totes quatre piles inicialment abiòtiques han tingut aquest comportament de recuperació de la capacitat biòtica, tot indica a que és qüestió de temps que es formi biofilm en les piles capaç de contribuir al corrent i a la degradació, per tant, de la m.o.

BIBLIOGRAFIA

Chang, I., Jang, J., Gil, G., Kim, M., Kim, H., Cho, B., & Kim, B. (2004). Continuous determination of biochemical oxygen demand using microbial fuel cell type biosensor. *Biosensors And Bioelectronics*, 19(6), 607-613. [http://dx.doi.org/10.1016/s0956-5663\(03\)00272-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0956-5663(03)00272-0)

Cheng, S., Liu, H., & Logan, B. (2006). Increased Power Generation in a Continuous Flow MFC with Advective Flow through the Porous Anode and Reduced Electrode Spacing. *Environmental Science & Technology*, 40(7), 2426-2432. <http://dx.doi.org/10.1021/es051652w>

Corbella, C., Garfí, M., & Puigagut, J. (2014). Vertical redox profiles in treatment wetlands as function of hydraulic regime and macrophytes presence: Surveying the optimal scenario for microbial fuel cell implementation. *Science Of The Total Environment*, 470-471, 754-758. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.068>

Corbella, C., Guivernau, M., Viñas, M., & Puigagut, J. (2015). Operational, design and microbial aspects related to power production with microbial fuel cells implemented in constructed wetlands. *Water Research*, 84, 232-242. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.06.005>

de la Rubia, M., Pérez, M., Romero, L., & Sales, D. Ácidos grasos volátiles en lodos de depuradora. Efecto de la temperatura. Retrieved from <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/unam7/acidos.pdf>

Di Lorenzo, M., Curtis, T., Head, I., & Scott, K. (2009). A single-chamber microbial fuel cell as a biosensor for wastewaters. *Water Research*, 43(13), 3145-3154. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.01.005>

D'Souza, S. (2001). Microbial biosensors. *Biosensors & Bioelectronics*, 337-353.

García Serrano, J., & Corzo Hernández, A. (2008). *Depuración con Humedales Construidos - Guía Práctica de Diseño, Construcción y Explotación de Sistemas de Humedales de Flujo Sub-superficial*.

García, J., & Puigagut, J. (2015). *Apunts de l'assignatura d'Enginyeria Ambiental - Grau en Enginyeria Civil*.

García, M., Soto, F., González, J., & Bécares, E. (2008). A comparison of bacterial removal efficiencies in constructed wetlands and algae-based systems. *Ecological Engineering*, 32(3), 238-243. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2007.11.012>

Gómez Lafuente, N. (2016). *Determinación de la mejora de la eficiencia del tratamiento de aguas residuales en humedales contruidos mediante la implementación de pilas microbianas* (Treball Final de Grau). ETSECCPB - Universitat Politècnica de Catalunya.

Instituto del Agua de Andalucía - CENTA,. *Manual de tecnologías no convencionales para la depuración de aguas residuales*.

Kumlanghan, A., Liu, J., Thavarungkul, P., Kanatharana, P., & Mattiasson, B. (2007). Microbial fuel cell-based biosensor for fast analysis of biodegradable organic matter. *Biosensors And Bioelectronics*, 22(12), 2939-2944. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2006.12.014>

Logan, B. (2008). *Microbial Fuel Cells*.

Logan, B., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., & Freguia, S. et al. (2006). Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology †. *Environmental Science & Technology*, 40(17), 5181-5192. <http://dx.doi.org/10.1021/es0605016>

Martínez Crespo, L. (2015). *Aplicación de sistemas bio-electroquímicos en humedales contruidos para la obtención de energía renovable durante el tratamiento de aguas residuales* (Treball Final de Grau). ETSECCPB - Universitat Politècnica de Catalunya.

Pandey, P., Shinde, V., Deopurkar, R., Kale, S., Patil, S., & Pant, D. (2016). Recent advances in the use of different substrates in microbial fuel cells toward wastewater treatment and simultaneous energy recovery. *Applied Energy*, 168, 706-723. doi:10.1016/j.apenergy.2016.01.056

Puigagut, J., Villaseñor, J., Salas, J., Bécares, E., & García, J. (2007). Subsurface-flow constructed wetlands in Spain for the sanitation of small communities: A comparative study. *Ecological Engineering*, 30(4), 312-319. doi:10.1016/j.ecoleng.2007.04.005

Quan, X., Quan, Y., Tao, K., & Jiang, X. (2013). Comparative investigation on microbial community and electricity generation in aerobic and anaerobic enriched MFCs. *Bioresource Technology*, 128, 259-265. doi:10.1016/j.biortech.2012.10.001

Reguera, G., Speers, A., & Young, J. (2011). Biofuel and electricity producing fuel cells and systems and methods related to same.

Su, L., Jia, W., Hou, C., & Lei, Y. (2011). Microbial biosensors: A review. *Biosensors And Bioelectronics*, 26(5), 1788-1799. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2010.09.005>

ANNEXOS

Annex 1: Resultats Experiment 2

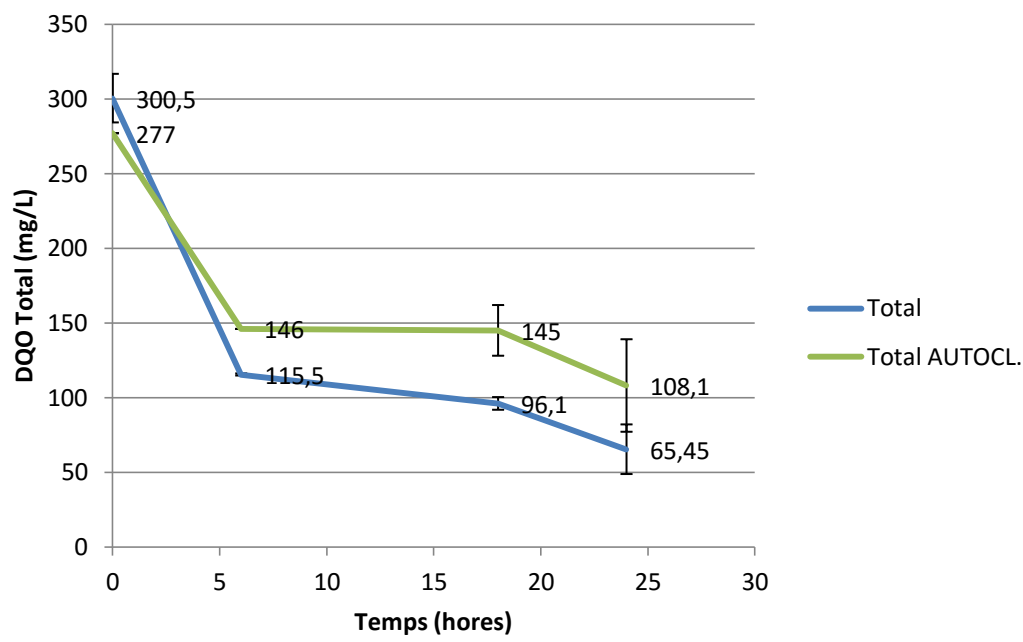


Figura 48 DQO Total Pila 1 (biològica material grava) Rèplica 1

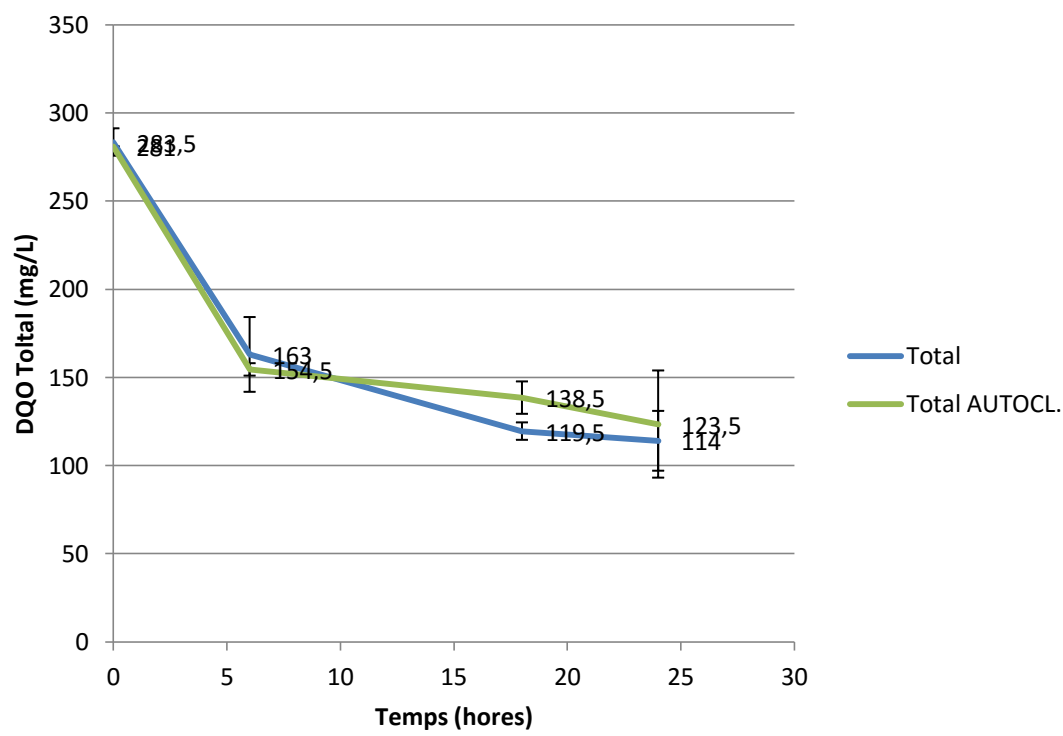


Figura 49 DQO Total Pila 2 (biològica material grava) Rèplica 1

En aquestes gràfiques, que corresponen a la Rèplica 1 de l'Experiment 2, es pot veure com la DQO a l'inici és superior en l'aigua sense autoclau, cosa que no seria lògica ja que l'autoclau solubilitza i per tant la major hauria de ser la autoclavada. Aquest fet es deu a que es van prendre les mostres d'aigua un cop s'havien alimentat les piles. Podria ser que la matèria soluble col·loïdal s'hagués quedat retinguda en gran mesura entre les partícules de dins de la pila i per això no apareix en el mostreig.

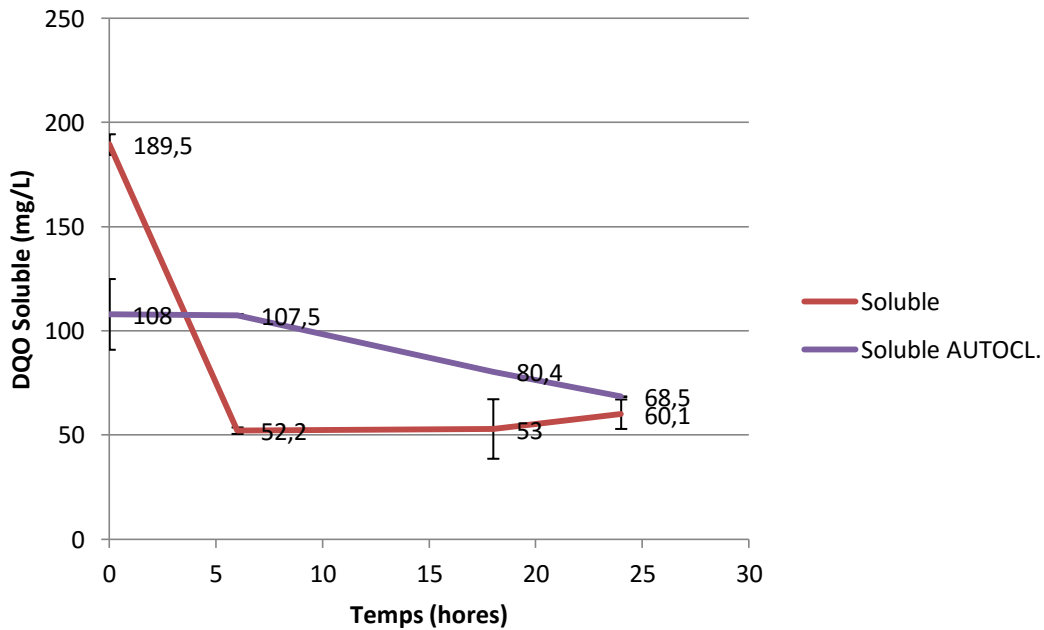


Figura 50 DQO Soluble Pila 1 (biològica material grava) Rèplica 1

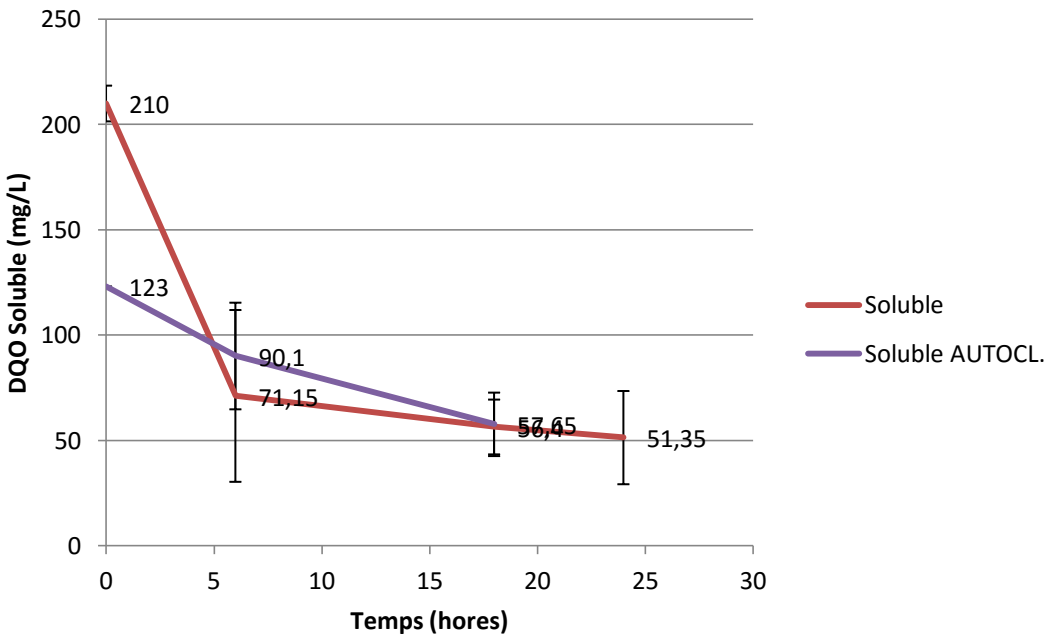


Figura 51 DQO Soluble Pila 2 (biològica material grava) Rèplica 1

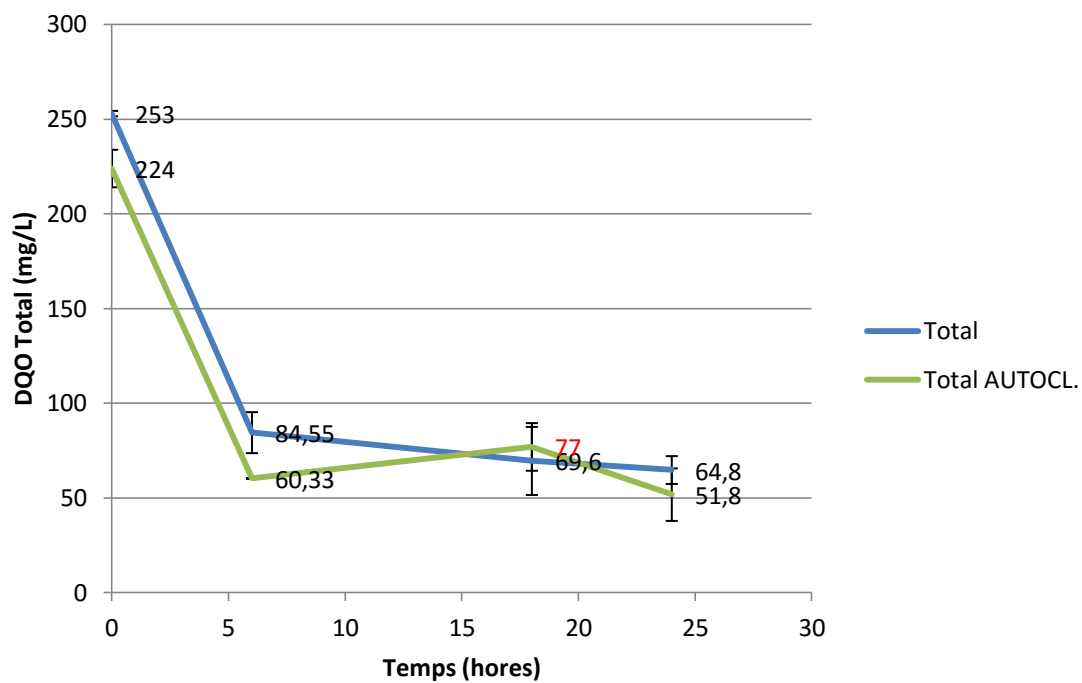


Figura 52 DQO Total Pila 1 (biològica material grava) Rèplica 2

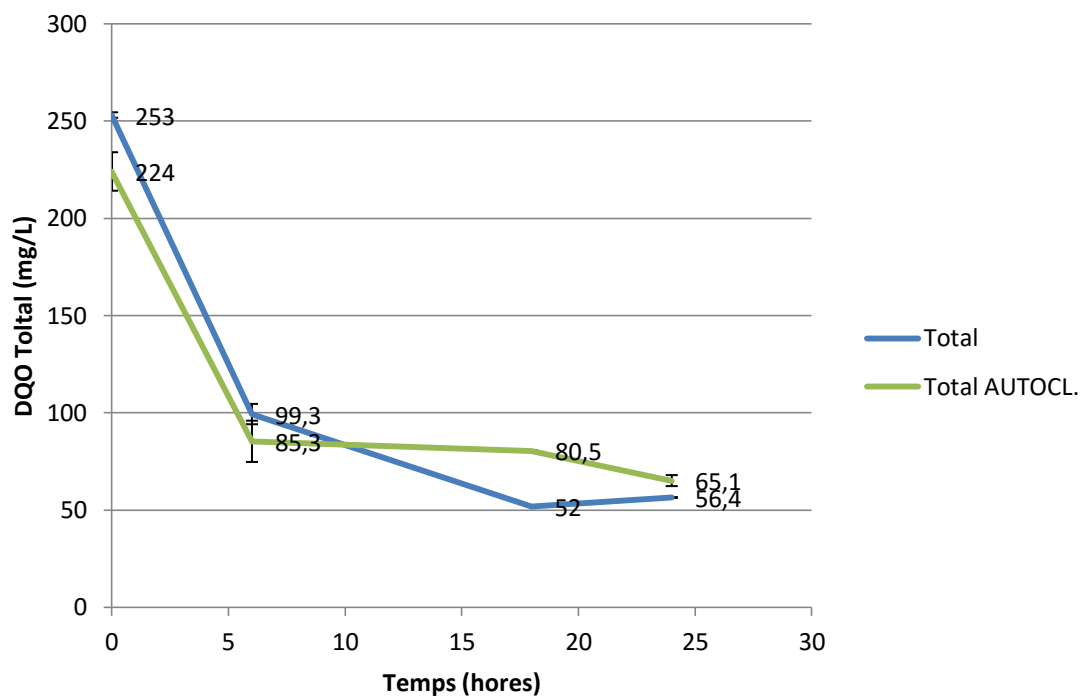


Figura 53 DQO Total Pila 2 (biològica material grava) Rèplica 2

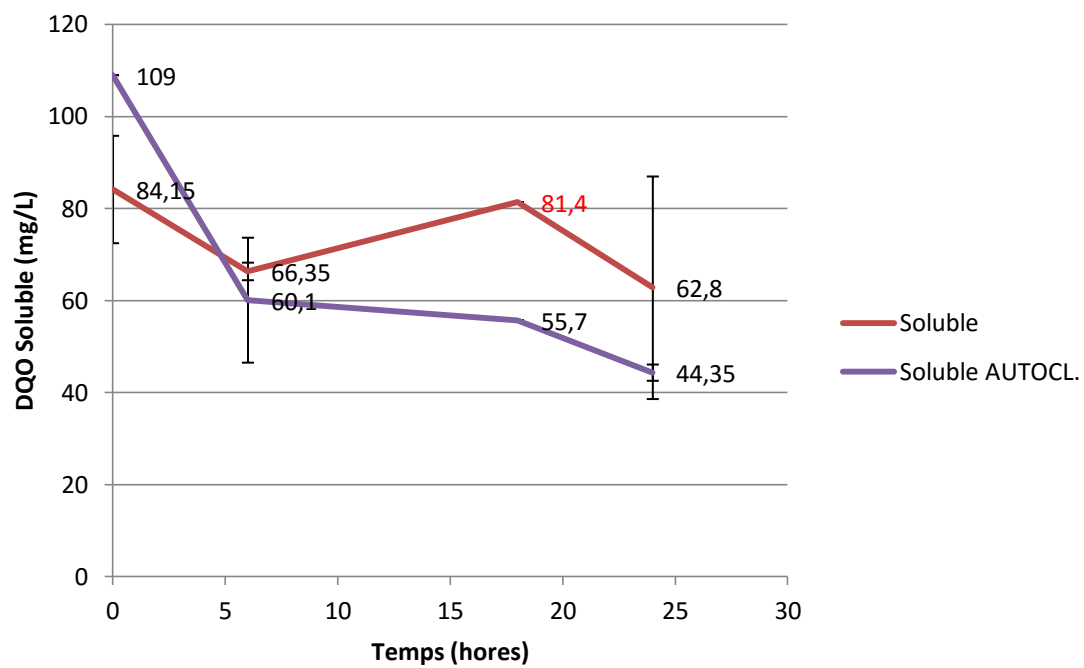


Figura 54 DQO Soluble Pila 1 (biològica material grava) Rèplica 2

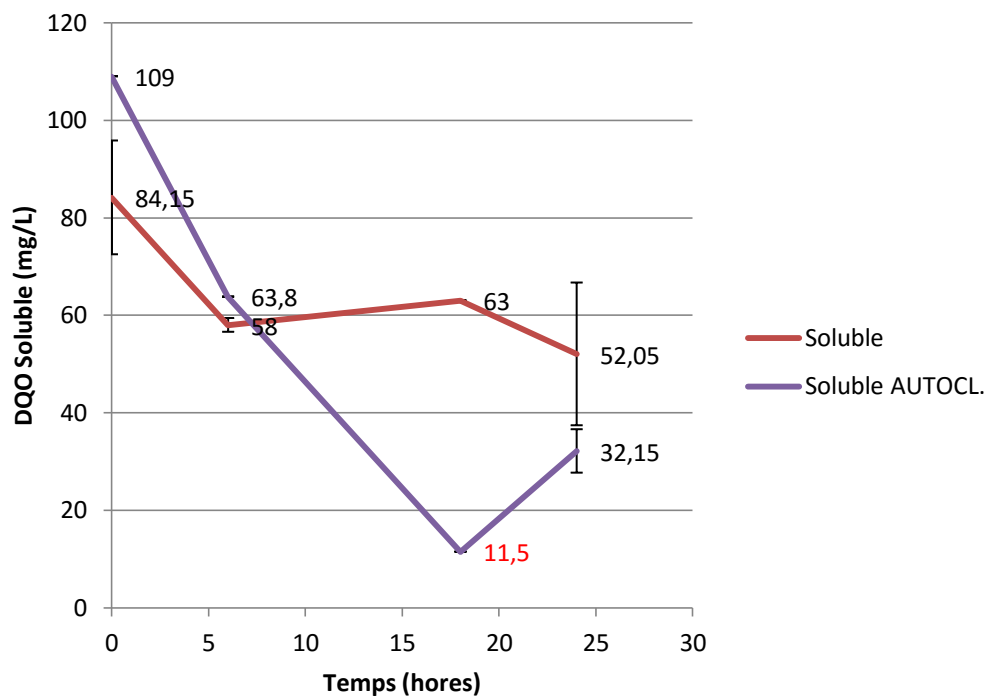


Figura 55 DQO Soluble Pila 2 (biològica material grava) Rèplica 2

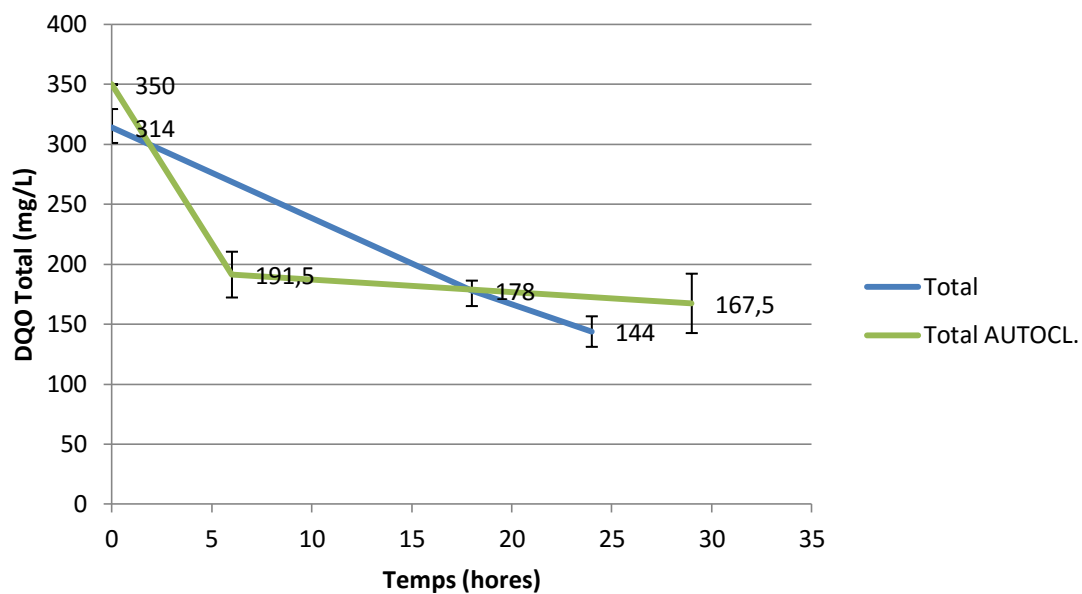


Figura 56 DQO Total Pila 1 (biològica material grava) Rèplica 3

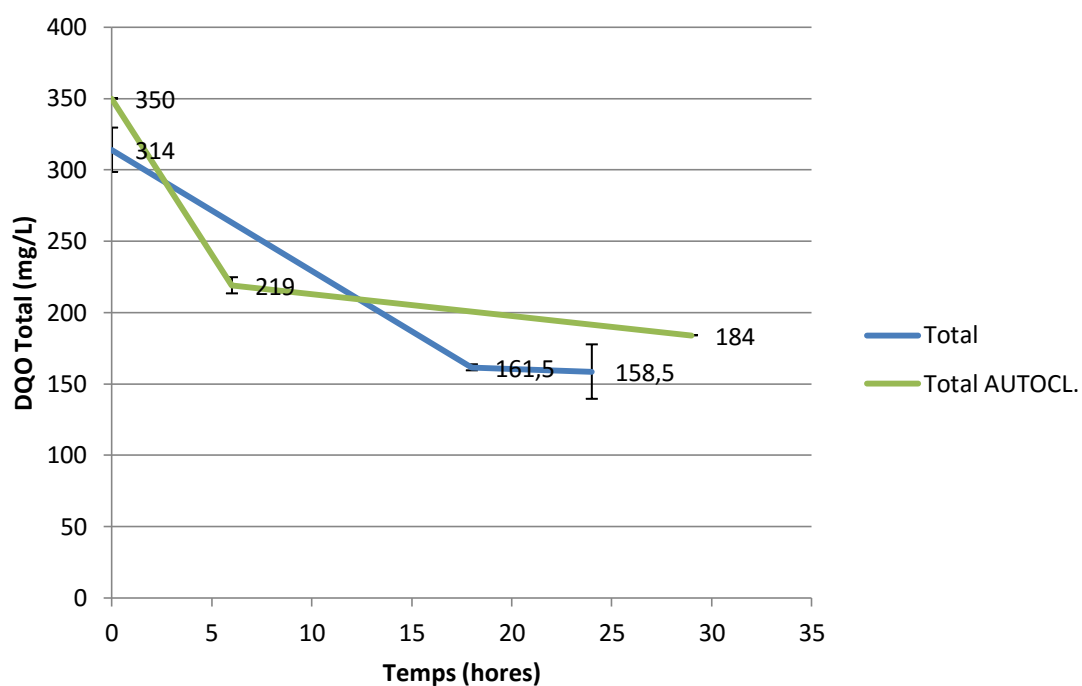


Figura 57 DQO Total Pila 2 (biològica material grava) Rèplica 3

Pel que fa als resultats de la DQO Soluble que es mostren a continuació, les tendències obtingudes no coincideixen gaire amb les dues rèpliques anteriors. Això es pot deure a que l'aigua utilitzada per aquesta rèplica de l'experiment 2 era d'un dia de pluja. Per aquest fet, els

components que duia l'aigua aquell dia eren lleugerament diferents i menys degradables pel que es pot observar.

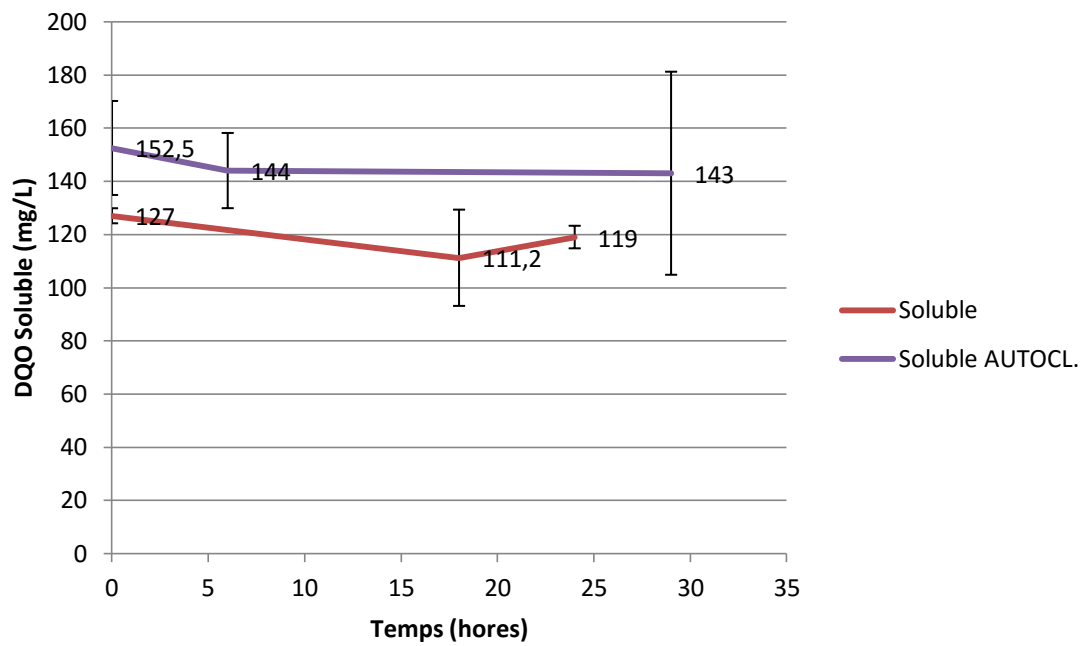


Figura 58 DQO Soluble Pila 1 (biològica material grava) Rèplica 3

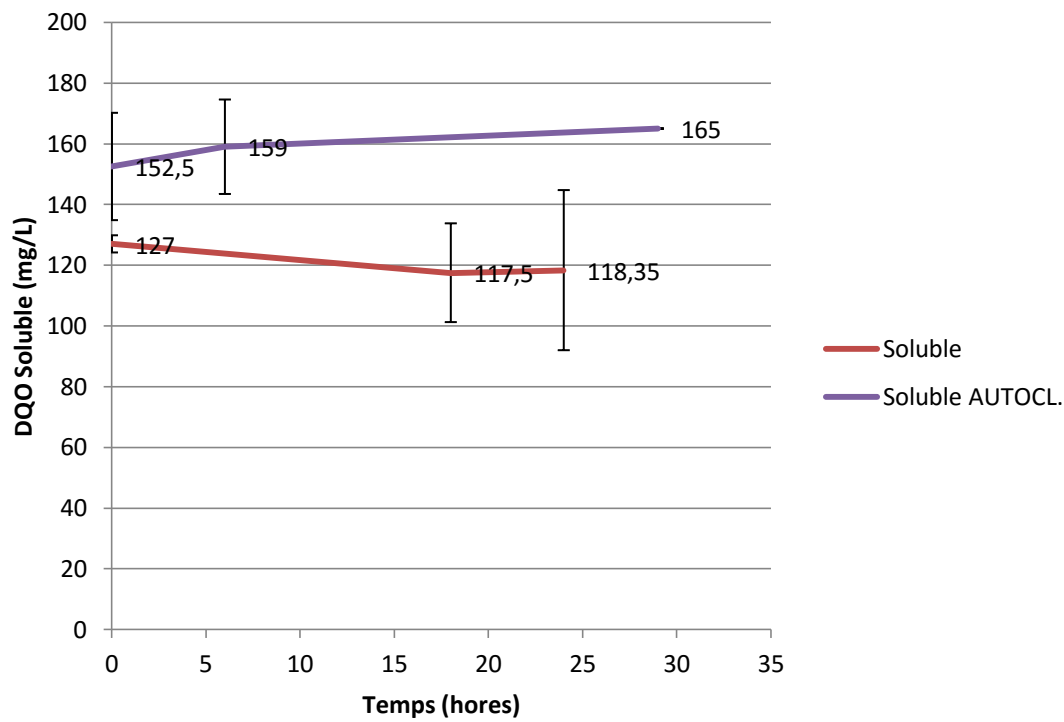


Figura 59 DQO Soluble Pila 2 (biològica material grava) Rèplica 3

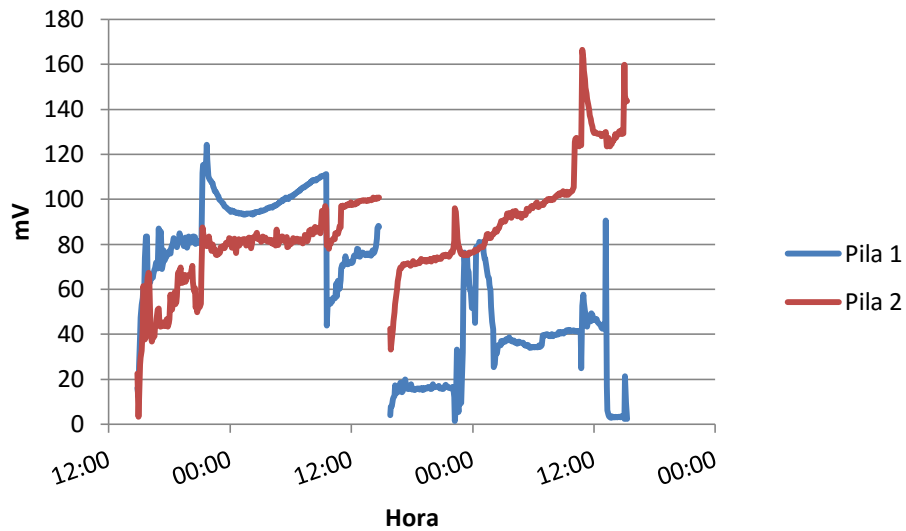


Figura 60 Dades elèctriques Rèplica 1
Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem

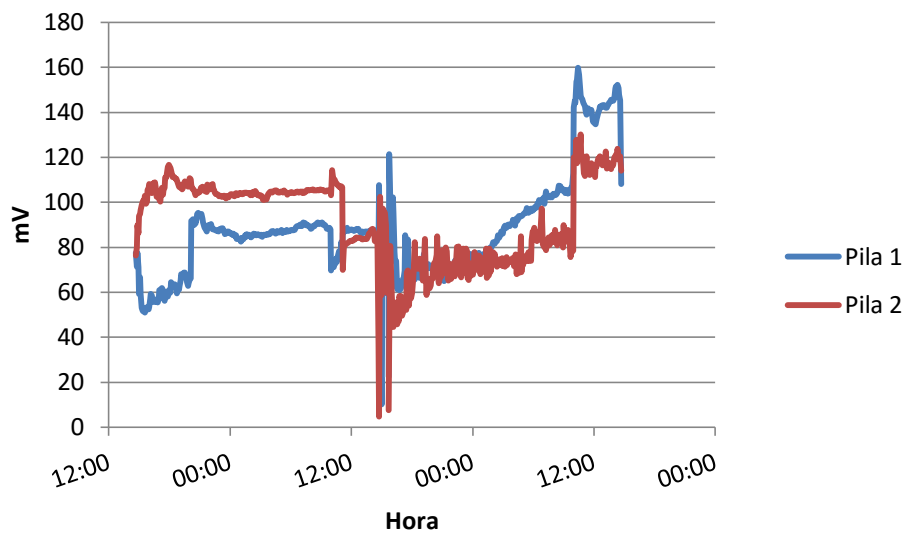


Figura 61 Dades elèctriques Rèplica 2
Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem

En la següent gràfica es pot observar una baixada brusca del voltatge a la Pila 2 en un moment concret. Aquesta baixada correspon a un instant de presa de mostra on el nivell de l'aigua al càtode devia quedar lleugerament diferent al de la Pila 1. Com ja s'ha comentat, aquests fets alteren força el funcionament normal de la pila. Tot i així podem observar que la tendència de la Pila 2 era la mateixa que la de la Pila 1 fins aquell moment.

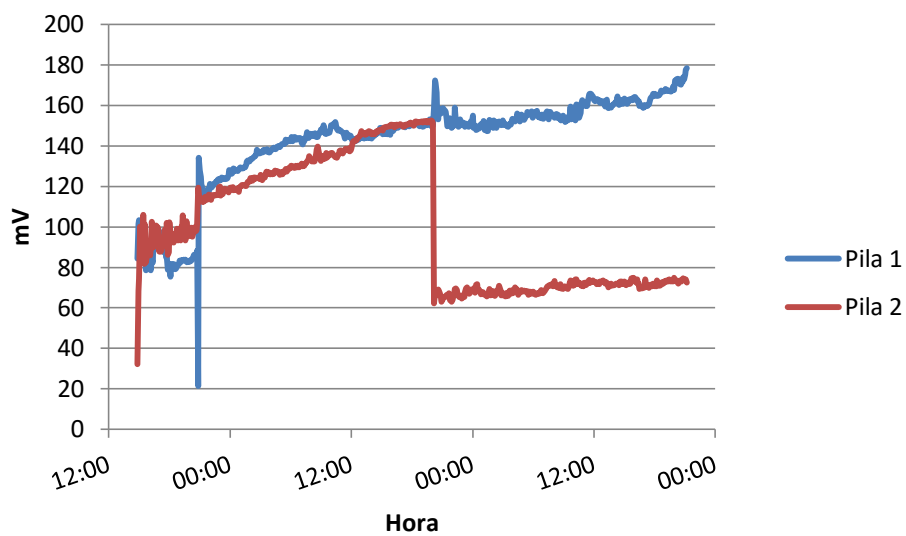


Figura 62 Dades elèctriques Rèplica 3
Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem

Annex 2: Resultats Experiment 3

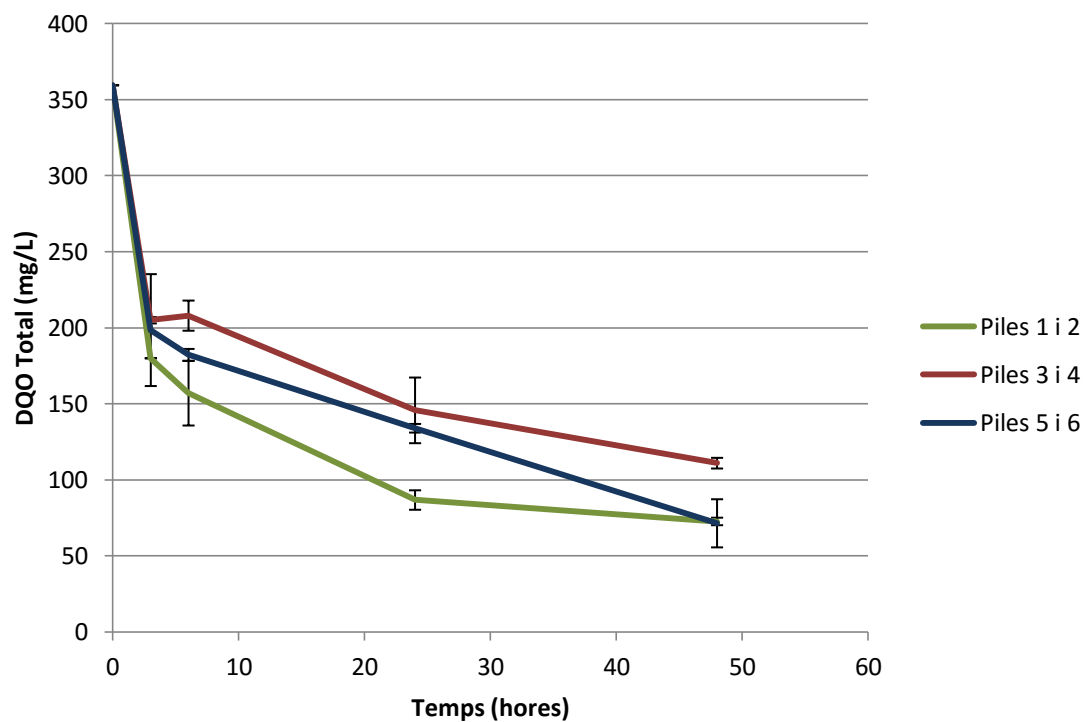


Figura 63 DQO Total Rèplica 1 Experiment 3
Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem, Pila 3-abiotica material grava, Pila 4-idem,
Pila 5-abiotica material grafit, Pila 6-idem

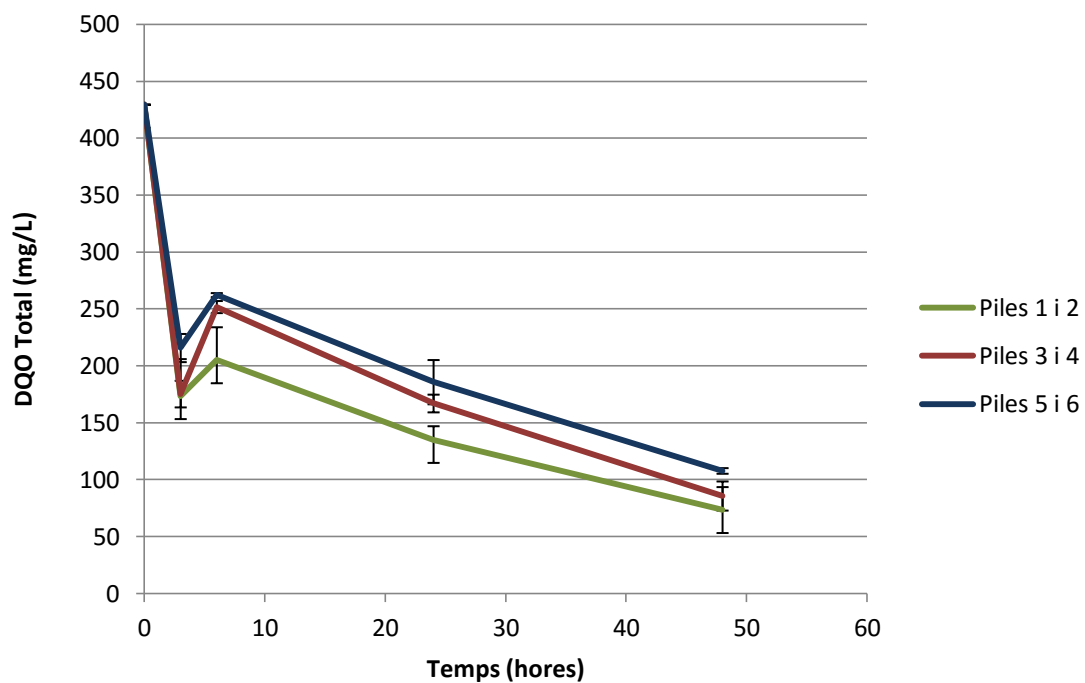


Figura 64 DQO Total Rèplica 2 Experiment 3
 Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem, Pila 3-abiotica material grava, Pila 4-idem,
 Pila 5-abiotica material grafit, Pila 6-idem

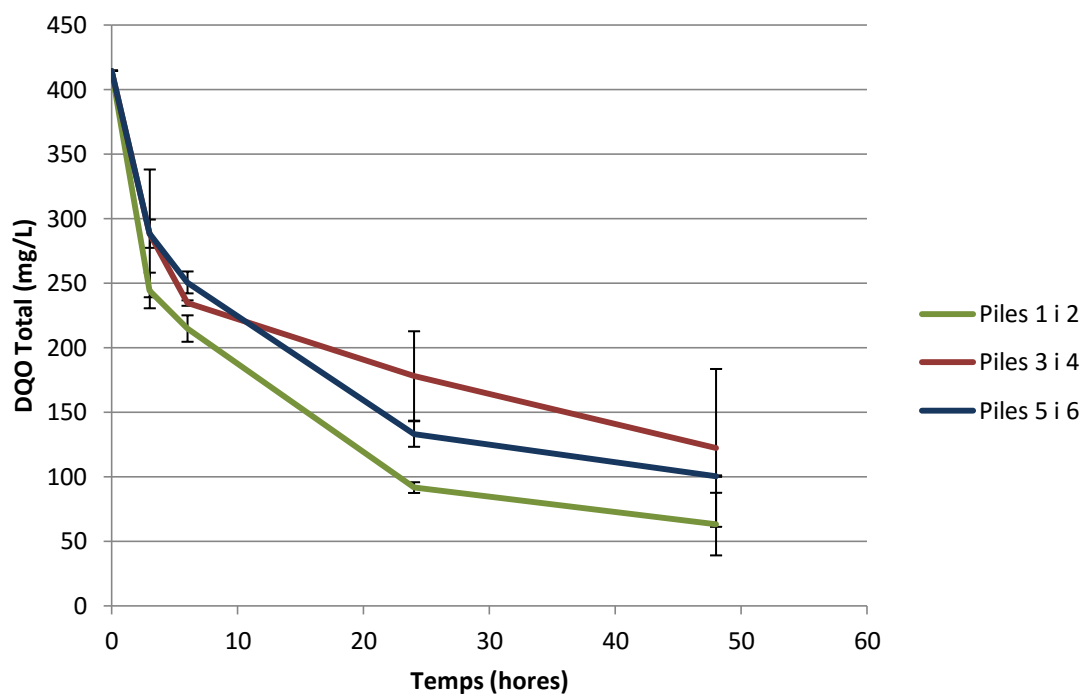


Figura 65 DQO Total Rèplica 3 Experiment 3
 Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem, Pila 3-abiotica material grava, Pila 4-idem,
 Pila 5-abiotica material grafit, Pila 6-idem

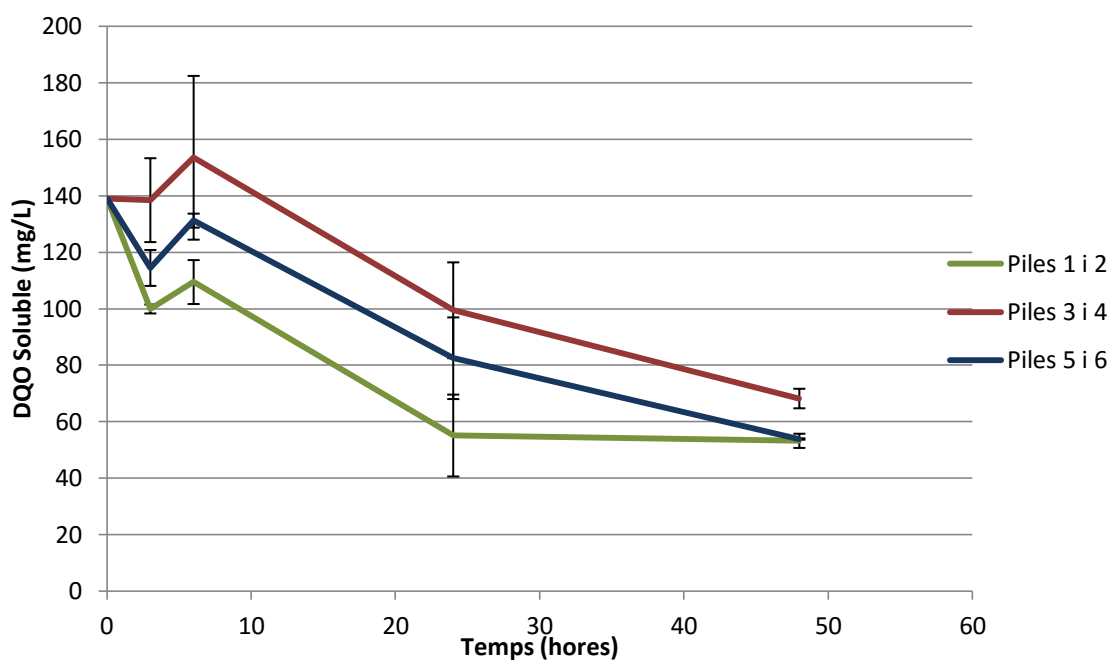


Figura 66 DQO Soluble Rèplica 1 Experiment 3

Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem, Pila 3-abiotica material grava, Pila 4-idem, Pila 5-abiotica material grafit, Pila 6-idem

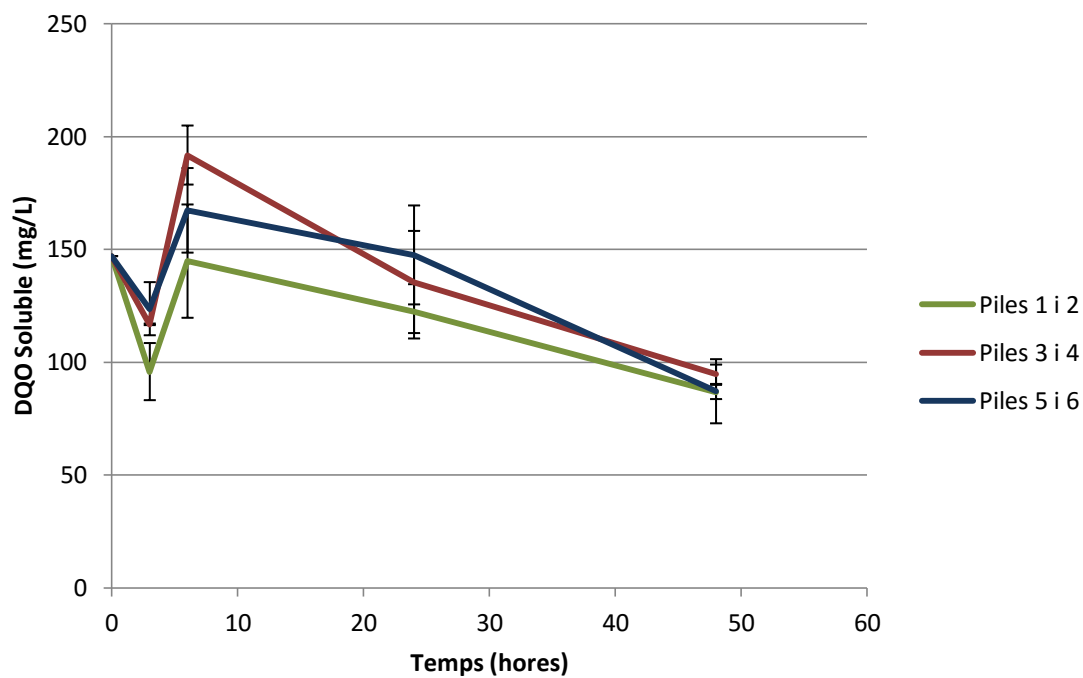


Figura 67 DQO Soluble Rèplica 2 Experiment 3

Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem, Pila 3-abiotica material grava, Pila 4-idem, Pila 5-abiotica material grafit, Pila 6-idem

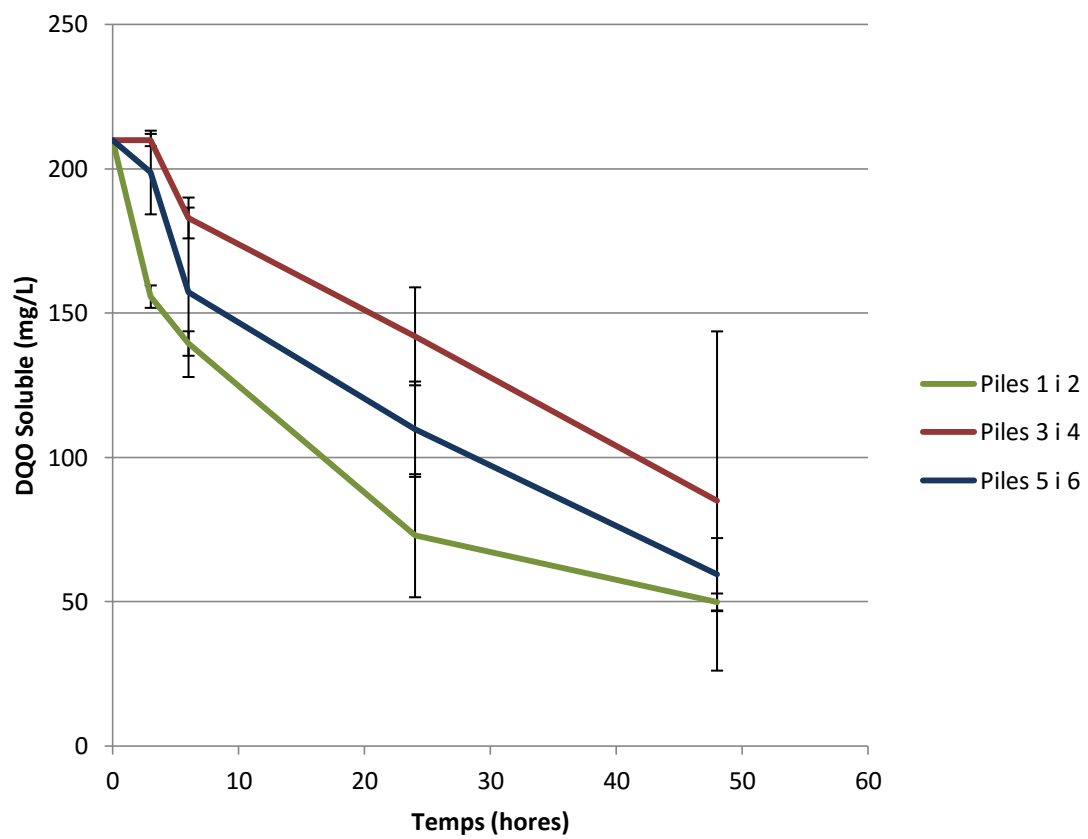


Figura 68 DQO Soluble Rèplica 3 Experiment 3

Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem, Pila 3-abiotica material grava, Pila 4-idem,
Pila 5-abiotica material grafit, Pila 6-idem

Annex 3: Resultats Experiment 4

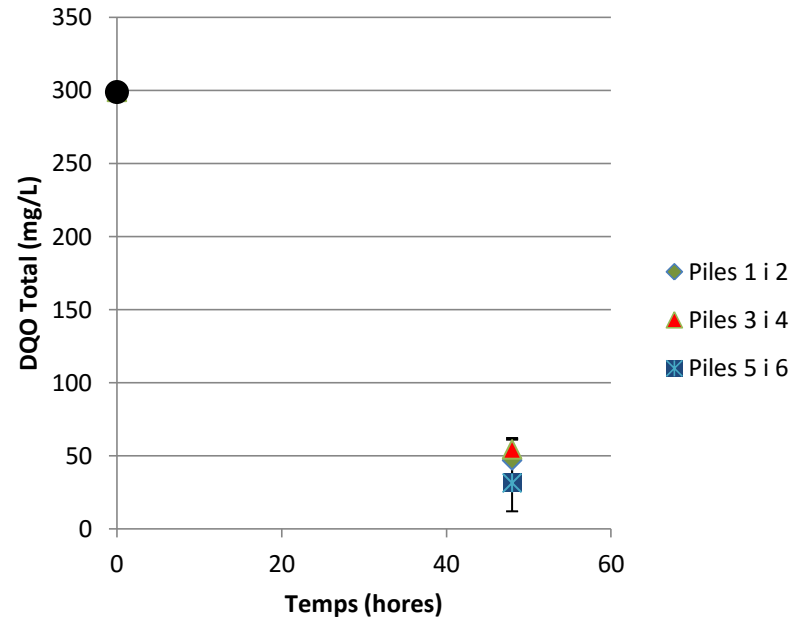


Figura 69 DQO Total Setmana 3 Experiment 4
Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem, Pila 3-abiòtica material grava, Pila 4-idem,
Pila 5-abiòtica material grafit, Pila 6-idem

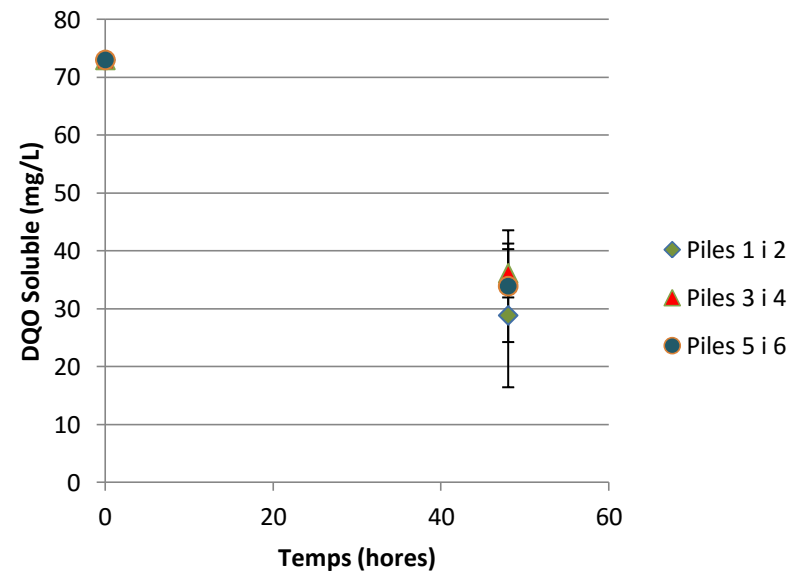


Figura 70 DQO Soluble Setmana 3 Experiment 4
Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem, Pila 3-abiòtica material grava, Pila 4-idem,
Pila 5-abiòtica material grafit, Pila 6-idem

	DQO Total (mg/L)	% reducció		DQO Soluble (mg/L)	% reducció
Piles 1-2	46.9	84	Piles 1-2	28.9	60
Piles 3-6	42.9	86	Piles 3-6	35	52

Taula 7 DQO a l'hora 48 Tercera semana

Nota: Pila 1-biològica material grava, Pila 2-idem, Pila 3-abiotica material grava, Pila 4-idem,
Pila 5-abiotica material grafit, Pila 6-idem